

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

06.10.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年10月 8日

REC'D 21 NOV 2003

出願番号  
Application Number: 特願2002-295454

WIPO PCT

[ST. 10/C]: [JP2002-295454]

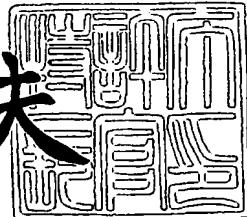
出願人  
Applicant(s): オイレス工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 11-1120

【提出日】 平成14年10月 8日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市桐原町 8 番地 オイレス工業株式会社藤  
沢事業場内

【氏名】 久保田 修市

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市桐原町 8 番地 オイレス工業株式会社藤  
沢事業場内

【氏名】 黒瀬 講平

【特許出願人】

【識別番号】 000103644

【氏名又は名称】 オイレス工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100098095

【弁理士】

【氏名又は名称】 高田 武志

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 002299

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9700554

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 球帶状シール体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 円筒内面と部分凸球面状面と部分凸球面状面の大径側及び小径側の環状の端面とにより規定された球帶状基体と、この球帶状基体の部分凸球面状面に一体的に形成された外層とを備えた、とくに排気管球面継手に使用される球帶状シール体であって、球帶状基体は、圧縮された金網からなる補強材と、この補強材の金網の網目を充填し、かつこの補強材と混在一体化されて圧縮された、膨張黒鉛及び有機リン化合物を含む耐熱材とを有しており、外層は、膨張黒鉛及び有機リン化合物を含む耐熱材と、この耐熱材に混在一体化された金網からなる補強材とを有しており、外層において外部に露出した部分凸球面状の外面は、耐熱材と補強材とが混在一体化された平滑な面となっていることを特徴とする球帶状シール体。

【請求項 2】 円筒内面には、球帶状基体の膨張黒鉛及び有機リン化合物を含む耐熱材が露出している請求項 1 に記載の球帶状シール体。

【請求項 3】 円筒内面には、球帶状基体の金網からなる補強材が露出している請求項 1 又は 2 に記載の球帶状シール体。

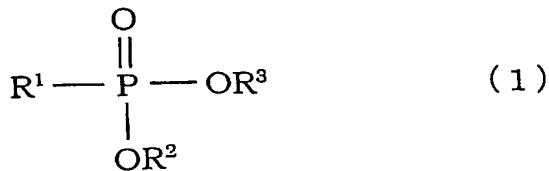
【請求項 4】 環状の端面には、球帶状基体の膨張黒鉛及び有機リン化合物を含む耐熱材が露出している請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の球帶状シール体。

【請求項 5】 耐熱材は、有機リン化合物 0.1 ~ 10.0 重量% 及び膨張黒鉛 90.0 ~ 99.9 重量% を含んでいる請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の球帶状シール体。

【請求項 6】 有機リン化合物は、リン酸エステル、亜リン酸エステル、次亜リン酸エステル、有機ホスホン酸及びそのエ斯特ル、有機ホスフィン酸及びそのエ斯特ルから選択される請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の球帶状シール体。

【請求項 7】 有機ホスホン酸及びそのエ斯特ルは、下記一般式（1）で表される請求項 6 に記載の球帶状シール体。

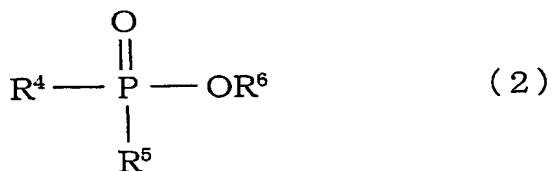
## 【化1】



[式(1)中、R<sup>1</sup>は炭素数1～10のアルキル基又は炭素数6～18のアリール基であり、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は水素原子、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数6～18のアリール基である。]

**【請求項8】** 有機ホスフィン酸及びそのエステルは、下記一般式(2)で表される請求項6に記載の球帶状シール体。

## 【化2】



[式(2)中、R<sup>4</sup>は炭素数1～10のアルキル基又は炭素数6～18のアリール基であり、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は水素原子、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数6～18のアリール基である。]

**【請求項9】** 円筒内面と部分凸球面状面と部分凸球面状面の大径側及び小径側の環状の端面とにより規定された球帶状基体と、この球帶状基体の部分凸球面状面に一体的に形成された外層とを備えた、とくに排気管球面継手に使用される球帶状シール体であって、球帶状基体は、圧縮された金網からなる補強材と、この補強材の金網の網目を充填し、かつこの補強材と混在一体化されて圧縮された、膨張黒鉛及び有機リン化合物を含む耐熱材とを有しており、外層は、少なくとも塗化ホウ素とアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方とからなる潤滑組成物と、この潤滑組成物に混在一体化された金網からなる補強材とを有しており、外層において外部に露出した部分凸球面状の外面は、前記潤滑組成物と補強材とが混在一体化された平滑な潤滑すべり面となっていることを特徴とする球帶状シール体。

【請求項10】 円筒内面には、球帶状基体の膨張黒鉛及び有機リン化合物を含む耐熱材が露出している請求項9に記載の球帶状シール体。

【請求項11】 円筒内面には、球帶状基体の金網からなる補強材が露出している請求項9又は10に記載の球帶状シール体。

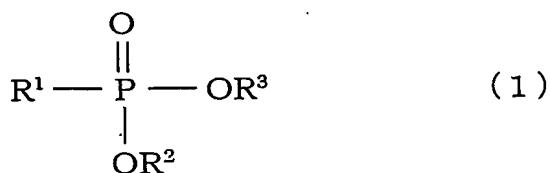
【請求項12】 環状の端面には、球帶状基体の膨張黒鉛及び有機リン化合物を含む耐熱材が露出している請求項9から11のいずれか一項に記載の球帶状シール体。

【請求項13】 耐熱材は、有機リン化合物0.1～10.0重量%及び膨張黒鉛90.0～99.9重量%を含んでいる請求項9から12のいずれか一項に記載の球帶状シール体。

【請求項14】 有機リン化合物は、リン酸エステル、亜リン酸エステル、次亜リン酸エ斯特ル、有機ホスホン酸及びそのエ斯特ル、有機ホスフィン酸及びそのエ斯特ルから選択される請求項9から13のいずれか一項に記載の球帶状シール体。

【請求項15】 有機ホスホン酸及びそのエ斯特ルは、下記一般式(1)で表される請求項14に記載の球帶状シール体。

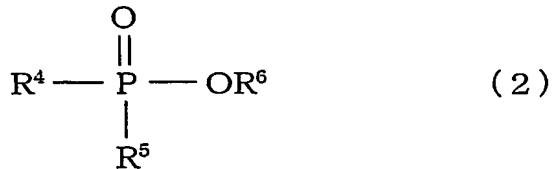
### 【化3】



[式(1)中、R<sup>1</sup>は炭素数1～10のアルキル基又は炭素数6～18のアリール基であり、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は水素原子、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数6～18のアリール基である。]

【請求項16】 有機ホスフィン酸及びそのエ斯特ルは、下記一般式(2)で表される請求項14に記載の球帶状シール体。

## 【化4】



〔式(2)中、R<sup>4</sup>は炭素数1～10のアルキル基又は炭素数6～18のアリール基であり、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は水素原子、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数6～18のアリール基である。〕

【請求項17】 潤滑組成物は、窒化ホウ素70～90重量%とアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方が10～30重量%とを含んでいる請求項9から16のいずれか一項に記載の球帶状シール体。

【請求項18】 潤滑組成物は、ポリテトラフルオロエチレン樹脂をさらに含んでいる請求項17に記載の球帶状シール体。

【請求項19】 潤滑組成物は、窒化ホウ素70～90重量%とアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方が10～30重量%とからなる混合物を100重量部とし、これに200重量部以下の割合のポリテトラフルオロエチレン樹脂を含んでいる請求項9から18のいずれか一項に記載の球帶状シール体。

【請求項20】 潤滑組成物は、窒化ホウ素70～90重量%とアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方が10～30重量%とからなる混合物を100重量部とし、これに50～150重量部の割合のポリテトラフルオロエチレン樹脂を含んでいる請求項9から18のいずれか一項に記載の球帶状シール体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車排気管の球面管継手に使用される球帶状シール体に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

## 【特許文献1】

特開昭54-76759号公報

**【特許文献2】**

特許第3139179号公報

**【特許文献3】**

特開平10-9396号公報

**【特許文献4】**

特開平10-9397号公報

**【0003】**

従来の自動車用排気管の球面管継手に使用される球帶状シール体は、耐熱性を有し、相手材とのなじみ性に優れ、また衝撃強度も著しく改善されているという反面、乾燥摩擦条件下の摩擦においては往々にして異常摩擦音を発生するという欠点がある（特許文献1所載）。このシール体の欠点は、該シール体を形成する耐熱材料（膨張黒鉛など）の静止摩擦係数と動摩擦係数との差が大きいこと及びこの耐熱材料から成るシール体がすべり速度に対して負性抵抗を示すこと等に起因するものと考えられる。

**【0004】**

そこで、本出願人は上述した欠点を解消するべく、相手材との摺動において、異常摩擦音を発生させることなくシール性に優れた、シール体に要求される性能を満足させたシール体を提案した（特許文献2所載）。

**【0005】**

しかしながら、上記の提案のシール体においても、近年の自動車エンジンの性能向上等に起因する新たな問題点が提起された。すなわち、自動車エンジンの性能向上に起因する排気ガス温度の上昇により、又は自動車のN V H特性（車両音響振動特性）の向上を目的として、排気ガスの出口（マニホールド）付近に球面管継手を配置する場合、球面管継手がエンジン側により近づくことに起因する排気ガス温度の上昇により、これまでのシール体では耐熱性の点で使用条件を満足し得ず、シール体自体の耐熱性の向上が余儀なくされている。

**【0006】**

上記新たに提起された問題点に対し、本出願人は、耐熱性を向上させた球帶状シール体ならびにその製造方法を提案した（特許文献3及び特許文献4所載）。

**【0007】**

上記球帶状シール体は、600～700℃の高温下においても、酸化消耗が少なく、異常摩擦音の発生がなく、シール性に優れ、シール体としての機能を満足するものであったが、これらの球帶状シール体はその製造方法において耐熱シート材、例えば膨張黒鉛シートの表面に耐熱材料の耐熱被膜を具備した耐熱シート材を使用しているため、膨張黒鉛シートが本来具有する可撓性を犠牲にしていることになり、結果として球帶状シール体の製造工程において生じる曲げ工程等において往々にして耐熱被膜のヒビ割れ、破損等、延いては耐熱シート材の破損等を生じる虞がある、など材料歩留まりの点で改良の余地が残されていること、また、材料歩留まりの欠点をなくすことにより、球帶状シール体の製造工程の短縮、ひいては製造コストの低減につながるなどの利点を有することがわかった。

**【0008】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、前記諸点に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、700℃を超える高温領域においても、耐熱性（耐酸化消耗性）を有し、異常摩擦音の発生がなく、シール性に優れるという前述した先行技術の球帶状シール体と同等の性能を有し、その製造方法においては、耐熱シート材の材料歩留まりの欠点を解消し、製造コストを低下させることのできる球帶状シール体を提供することにある。

**【0009】****【課題を解決するための手段】**

本発明の第一の態様の球帶状シール体は、円筒内面と部分凸球面状面と部分凸球面状面の大径側及び小径側の環状の端面とにより規定された球帶状基体と、この球帶状基体の部分凸球面状面に一体的に形成された外層とを備えた、とくに排気管球面継手に用いられるものであり、ここで、球帶状基体は、圧縮された金網からなる補強材と、この補強材の金網の網目を充填し、かつこの補強材と混在一体化されて圧縮された、膨張黒鉛及び有機リン化合物を含む耐熱材とを有しており、外層は、膨張黒鉛及び有機リン化合物を含む耐熱材と、この耐熱材に混在一体化された金網からなる補強材とを有しており、外層の露出した部分凸球面状の

外面は、前記耐熱材と補強材とが混在一体化された平滑な面となっていることを特徴とする。

#### 【0010】

第一の態様の球帶状シール体によれば、円筒内面と部分凸球面状面と部分凸球面状面の大径側及び小径側の環状の端面とにより規定された球帶状基体は、圧縮された金網からなる補強材と、この補強材の金網の網目を充填し、かつこの補強材と混在一体化されて圧縮された膨張黒鉛及び有機リン化合物を含む耐熱材とを有しているため、耐熱材の主体をなす膨張黒鉛の酸化消耗は、有機リン化合物の酸化抑制作用により700℃を超える高温領域においても低減され、結果として球帶状シール体の耐熱性が向上する。

#### 【0011】

また、外層は、膨張黒鉛及び有機リン化合物を含む耐熱材と、この耐熱材に混在一体化された金網からなる補強材とを有しており、外層の露出した部分凸球面状の外面は、耐熱材と補強材とが混在一体化された平滑な面に形成されているため、耐熱材の主体をなす膨張黒鉛は有機リン化合物の酸化抑制作用により700℃を超える高温領域においても酸化消耗が低減され、相手材との摺接においては、相手材表面に外面層を形成する耐熱材の過剰な被膜の形成を抑制し、相手材表面との円滑な摺接が行われる。

#### 【0012】

本発明の第二の態様の球帶状シール体では、第一の態様の球帶状シール体において、円筒内面には、球帶状基体の膨張黒鉛及び有機リン化合物を含む耐熱材が露出している。

#### 【0013】

第二の態様の球帶状シール体によれば、有機リン化合物の酸化抑制作用により、円筒内面の耐熱材の主体をなす膨張黒鉛の酸化消耗が低減され、結果として円筒内面の耐熱性が向上される。また、球帶状シール体が排気管の外面に嵌合固定された際、球帶状シール体の円筒内面と排気管の外面との間の密封性が高められるので、当該接触面からの排気ガスの漏洩を極力防ぐことができる。

#### 【0014】

本発明の第三の態様の球帶状シール体では、第一又は第二の態様の球帶状シール体において、円筒内面には、球帶状基体の金網からなる補強材が露出している。

#### 【0015】

第三の態様の球帶状シール体によれば、球帶状シール体を排気管の外面に嵌合固定する際、円筒内面と排気管の外面との間の摩擦が高められ、結果として球帶状シール体が排気管の外面に強固に固定されることになる。

#### 【0016】

本発明の第四の態様の球帶状シール体では、第一から第三のいずれかの態様の球帶状シール体において、環状の端面には、球帶状基体の膨張黒鉛及び有機リン化合物を含む耐熱材が露出している。

#### 【0017】

第四の態様の球帶状シール体によれば、有機リン化合物の酸化抑制作用により、環状の端面の耐熱材の主体をなす膨張黒鉛の酸化消耗が低減され、結果として当該環状の端面の耐熱性が向上される。

#### 【0018】

本発明の第五の態様の球帶状シール体では、第一から第四のいずれかの態様の球帶状シール体において、耐熱材は、有機リン化合物0.1～10.0重量%及び膨張黒鉛90.0～99.9重量%を含んでいる。

#### 【0019】

第五の態様の球帶状シール体によれば、耐熱材は、主体をなす膨張黒鉛に対する酸化抑制作用を好ましく発揮するに必要な有機リン化合物を0.1～10.0重量%の割合で含有しているので、膨張黒鉛の酸化消耗が好ましく低減され、膨張黒鉛の酸化消耗に起因する球帶状シール体の重量減少が好ましく低減される。

#### 【0020】

有機リン化合物の含有量が0.1重量%未満では膨張黒鉛に対する酸化抑制作用に効果が好ましく発揮されず、また10.0重量%を超えて含有しても酸化抑制作用のそれ以上の効果が好ましく発揮されないことと、耐熱材としての膨張黒鉛シートの可撓性を損う虞があり、シール体の製造工程における曲げ工程等にお

いて往々にして膨張黒鉛シートの折損等を生じる。

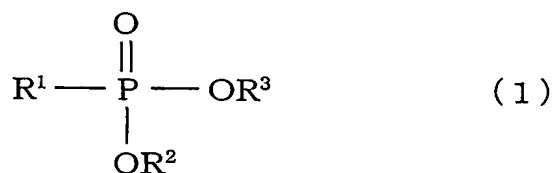
### 【0021】

上記膨張黒鉛の酸化消耗を好ましく低減させる有機リン化合物は、本発明の第六の態様の球帶状シール体のように、リン酸エステル、亜リン酸エステル、次亜リン酸エステル、有機ホスホン酸及びそのエステル、有機ホスフィン酸及びそのエステルから選択される。

### 【0022】

有機ホスホン酸及びそのエステルは、本発明の第七の態様の球帶状シール体のように、下記一般式（1）で表される有機ホスホン酸及びそのエステルが使用される。

### 【化5】

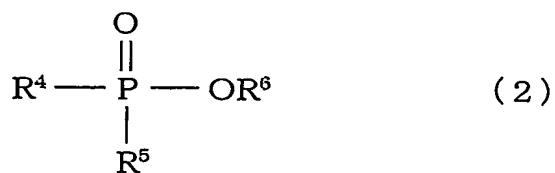


〔式（1）中、R<sup>1</sup>は炭素数1～10のアルキル基又は炭素数6～18のアリール基であり、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は水素原子、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数6～18のアリール基である。〕

### 【0023】

有機ホスフィン酸及びそのエステルは、本発明の第八の態様の球帶状シール体のように、下記一般式（2）で表される有機ホスフィン酸及びそのエステルが使用される。

### 【化6】



〔式（2）中、R<sup>4</sup>は炭素数1～10のアルキル基又は炭素数6～18のアリール基であり、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は水素原子、炭素数1～10のアルキル基又は炭素

数6～18のアリール基である。】

#### 【0024】

本発明の第九の態様の球帶状シール体は、円筒内面と部分凸球面状面と部分凸球面状面の大径側及び小径側の環状の端面とにより規定された球帶状基体と、この球帶状基体の部分凸球面状面に一体的に形成された外層とを備えた、とくに排気管球面継手に用いられるものであり、ここで、球帶状基体は、圧縮された金網からなる補強材と、この補強材の金網の網目を充填し、かつこの補強材と混在一体化されて圧縮された膨張黒鉛及び有機リン化合物を含む耐熱材とを有しており、外層は、少なくとも窒化ホウ素とアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方とからなる潤滑組成物と、この潤滑組成物に混在一体化された金網からなる補強材とを有しており、外層の露出した部分凸球面状の外面は、潤滑組成物と補強材とが混在一体化された平滑な潤滑すべり面となっていることを特徴とする。

#### 【0025】

第九の態様の球帶状シール体によれば、円筒内面と部分凸球面状面と部分凸球面状面の大径側及び小径側の環状の端面とにより規定された球帶状基体は、圧縮された金網からなる補強材と、この補強材の金網の網目を充填し、かつこの補強材と混在一体化されて圧縮された膨張黒鉛及び有機リン化合物を含む耐熱材とを有しているため、耐熱材の主体をなす膨張黒鉛の酸化消耗は、有機リン化合物の酸化抑制作用により700℃を超える高温領域においても低減され、結果として球帶状シール体の耐熱性が向上する。

#### 【0026】

外層は、少なくとも窒化ホウ素とアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方とからなる潤滑組成物と、この潤滑組成物に混在一体化された金網からなる補強材とを有しており、外層の露出した部分凸球面状の外面は、潤滑組成物と補強材とが混在一体化された平滑な潤滑すべり面となっているので、相手材との摺接において円滑な摺動が行われる。

#### 【0027】

本発明の第十の態様の球帶状シール体では、第九の態様の球帶状シール体において、円筒内面には、球帶状基体の膨張黒鉛及び有機リン化合物を含む耐熱材が

露出している。

### 【0028】

第十の態様の球帶状シール体によれば、有機リン化合物の酸化抑制作用により、円筒内面の耐熱材の主体をなす膨張黒鉛の酸化消耗が低減され、結果として当該円筒内面の耐熱性が向上される。また、球帶状シール体が排気管の外面に嵌合固定された際、球帶状シール体の円筒内面と排気管の外面との間の密封性が高められるので、当該接触面からの排気ガスの漏洩を極力防ぐことができる。

### 【0029】

本発明の十一の態様の球帶状シール体では、第九又は第十の態様の球帶状シール体において、円筒内面には、球帶状基体の金網からなる補強材が露出している。

### 【0030】

第十一の態様の球帶状シール体によれば、円筒内面には、球帶状基体の金網からなる補強材が露出しているので、球帶状シール体を排気管の外面に嵌合固定する際、円筒内面と排気管の外面との間の摩擦が高められ、結果として球帶状シール体が排気管の外面に強固に固定されることになる。

### 【0031】

本発明の第十二の態様の球帶状シール体では、第九から第十一のいずれかの態様の球帶状シール体において、環状の端面には、球帶状基体の膨張黒鉛及び有機リン化合物を含む耐熱材が露出している。

### 【0032】

第十二の態様の球帶状シール体によれば、有機リン化合物の酸化抑制作用により、環状の端面の耐熱材の主体をなす膨張黒鉛の酸化消耗が低減され、結果として当該環状の端面の耐熱性が向上される。

### 【0033】

本発明の第十三の態様の球帶状シール体では、第九から第十二のいずれかの態様の球帶状シール体において、耐熱材は、有機リン化合物0.1～10.0重量%及び膨張黒鉛90.0～99.9重量%を含んでいる。

### 【0034】

第十三の態様の球帶状シール体によれば、耐熱材は、主体をなす膨張黒鉛に対する酸化抑制作用を好ましく發揮するに必要な有機リン化合物を0.1～10.0重量%の割合で含有しているので、膨張黒鉛の酸化消耗が好ましく低減され、膨張黒鉛の酸化に起因する球帶状シール体の重量減少が好ましく低減される。

#### 【0035】

有機リン化合物の含有量が0.1重量%未満では膨張黒鉛に対する酸化抑制作用に効果が好ましく発揮されず、また10.0重量%を超えて含有しても酸化抑制作用のそれ以上の効果が好ましく発揮されないことと、耐熱材としての膨張黒鉛シートの可撓性を損う虞があり、シール体の製造工程における曲げ工程等において往々にして膨張黒鉛シートの折損等を生じる。

#### 【0036】

上記膨張黒鉛の酸化消耗を好ましく低減させる有機リン化合物は、本発明の第十四の態様の球帶状シール体のように、リン酸エステル、亜リン酸エステル、次亜リン酸エステル、有機ホスホン酸及びそのエ斯特ル、有機ホスフィン酸及びそのエ斯特ルから選択される。

#### 【0037】

有機ホスホン酸及びそのエ斯特ルは、本発明の第十五の態様の球帶状シール体のように、前記本発明の第七の態様と同様の有機ホスホン酸及びそのエ斯特ルが使用される。

#### 【0038】

有機ホスフィン酸及びそのエ斯特ルは、本発明の第十六の態様の球帶状シール体のように、前記本発明の第八の態様と同様の有機ホスフィン酸及びそのエ斯特ルが使用される。

#### 【0039】

本発明の第十七の態様の球帶状シール体では、第九から第十六のいずれかの態様の球帶状シール体において、潤滑組成物は、窒化ホウ素70～90重量%とアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方が10～30重量%とを含んでいる。

#### 【0040】

第十七の態様の球帶状シール体によれば、窒化ホウ素70～90重量%とアル

ミナ及びシリカのうちの少なくとも一方が10～30重量%とを含んでいる潤滑組成物の外層の部分凸球面状の外面は、潤滑組成物に混在一体化された金網からなる補強材が露出してなる平滑な面に形成されているので、とくに相手材との初期の摺動において円滑な摺動が行われ、摺動初期に往々にして生じる摺動摩擦異音の発生は防止される。

#### 【0041】

本発明の第十八の態様の球帶状シール体では、第十七の態様の球帶状シール体において、潤滑組成物は、ポリテトラフルオロエチレン樹脂をさらに含んでいる。

#### 【0042】

本発明の第十九の態様の球帶状シール体では、第九から第十八のいずれかの態様の球帶状シール体において、潤滑組成物は、窒化ホウ素70～90重量%とアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方が10～30重量%とを含んでいる混合物と、この混合物の100重量部に対して200重量部以下のポリテトラフルオロエチレン樹脂とを含んでいる。

#### 【0043】

本発明の第二十の態様の球帶状シール体では、第九から第十八のいずれかの態様の球帶状シール体において、潤滑組成物は、窒化ホウ素70～90重量%とアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方が10～30重量%とを含んでいる混合物と、この混合物の100重量部に対して50～150重量部のポリテトラフルオロエチレン樹脂とを含んでいる。

#### 【0044】

第十八の態様、第十九の態様及び第二十の態様の球帶状シール体によれば、ポリテトラフルオロエチレン樹脂をさらに含む潤滑組成物の外層の部分凸球面状の外面は、潤滑組成物に混在一体化された金網からなる補強材が露出してなる平滑な面に形成されているので、とくに相手材との初期の摺動においてより円滑な摺動が行われ、摺動初期に往々にして生じる摺動摩擦異音の発生は防止される。

#### 【0045】

#### 【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態について詳細に説明する。

#### 【0046】

本発明の球帶状シール体における構成材料及び球帶状シール体の製造方法について説明する。

#### 【0047】

<耐熱シート材について>

濃度98%の濃硫酸300重量部を攪拌しながら、酸化剤として過酸化水素の60%水溶液5重量部を加え、これを反応液とする。この反応液を冷却して10℃の温度に保持し、粒度30～80メッシュの鱗片状天然黒鉛粉末100重量部を添加し、30分間反応を行う。反応後、吸引濾過して酸処理黒鉛を分離し、該酸処理黒鉛を300重量部の水で10分間攪拌して吸引濾過するという洗浄作業を2回繰り返し、酸処理黒鉛から硫酸分を十分除去する。ついで、硫酸分を十分除去した酸処理黒鉛を110℃の温度に保持した乾燥炉で3時間乾燥し、これを酸処理黒鉛原料とする。

#### 【0048】

酸処理黒鉛原料100重量部を攪拌しながら、該酸処理黒鉛原料に有機リン化合物の粉末を0.1～11.1重量部配合し、均一に攪拌して混合物を得る。この混合物を、1000℃の温度で5秒間加熱（膨張）処理を施して、分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張黒鉛粒子（膨張倍率240倍）を形成する。この膨張黒鉛粒子をロール間隙0.35mmの双ローラー装置にてロール成形し、厚さ0.38mmの膨張黒鉛シートを作製し、これを耐熱シート材とする。

#### 【0049】

このようにして作製した耐熱シート材は、有機リン化合物0.1～10.0重量%及び膨張黒鉛90.0～99.9重量%を含む可撓性を有するシート材である。

#### 【0050】

耐熱シート材中に分散含有された有機リン化合物は、膨張黒鉛の700℃を超える高温領域における酸化消耗を抑制する作用を發揮するものであり、有機リン

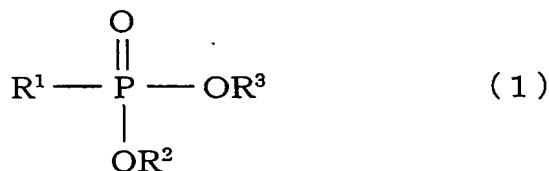
化合物の含有量は0.1～10重量%、好ましくは0.5～7.0重量%である。有機リン化合物の含有量の多寡は耐熱シート材の可撓性に影響を及ぼすものであり、その含有量が10.0重量%を超えると耐熱シート材が硬く、脆くなる傾向を示す。したがって、後述する製造方法における該シート材の曲げ加工等の加工性を阻害することになる。

### 【0051】

有機リン化合物としては、リン酸エステル、亜リン酸エステル、次亜リン酸エステル、有機ホスホン酸及びそのエ斯特ル、有機ホスフィン酸及びそのエ斯特ルから選択される。これらのうち、一般式(1)で表される有機ホスホン酸及びそのエ斯特ル並びに一般式(2)で表される有機ホスフィン酸及びそのエ斯特ルが好ましい。

### 【0052】

#### 【化7】



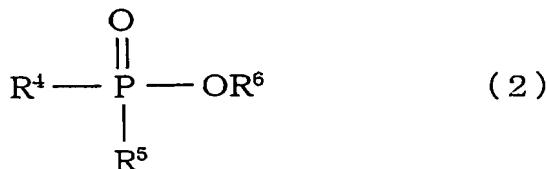
上記式(1)中、R<sup>1</sup>は、アルキル基又はアリール基を、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は、水素原子、アルキル基又はアリール基を示す。アルキル基としては、直鎖又は分岐鎖の、好ましくは炭素数1～10、さらに好ましくは炭素数1～6のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等）であり、アリール基としては、好ましくは炭素数6～18の、さらに好ましくは炭素数6～10のアリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基、ナフチルメチル基、エチルフェニル基、トリル基、キシリル基等）である。

### 【0053】

具体例としては、メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、フェニルホスホン酸、トリルホスホン酸、メチルホスホン酸メチル、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジエチル等が挙げられる。

【0054】

【化8】



上記式(2)中、R<sup>4</sup>は、アルキル基又はアリール基を、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は、水素原子、アルキル基又はアリール基を示す。アルキル基及びアリール基については上記と同じである。

【0055】

具体例としては、メチルホスフィン酸、エチルホスフィン酸、ジエチルホスフィン酸、メチルエチルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸、メチルフェニルホスフィン酸、メチルホスフィン酸エチル、ジメチルホスフィン酸エチル、メチルホスフィン酸フェニル、フェニルホスフィン酸エチル等が挙げられる。

【0056】

&lt;補強材について&gt;

補強材は、鉄系としてオーステナイト系のSUS304、SUS316、フェライト系のSUS430などのステンレス鋼線又は鉄線(JIS-G-3532)もしくは亜鉛メッキ鉄線(JIS-G-3547)、また銅系として銅ニッケル合金(白銅)、銅ニッケル-亜鉛合金(洋白)、黄銅、ベリリウム銅からなる細線材を1本又は2本以上使用して織ったり、編んだりして形成される金網が使用される。金網を形成する金属細線の線径は0.10~0.32mm程度のものが使用され、金網の網目は3~6mm程度のものが使用されて好適である。

【0057】

補強材としては、上述した金網の他に、ステンレス鋼薄板又は燐青銅薄板に切込みを入れると同時に切込みを拡開して規則正しい網目列が形成された、所謂エキスピンドメタルを使用することもできる。ステンレス鋼薄板又は燐青銅薄板の厚さは0.3~0.5mm程度、エキスピンドメタルの網目は3~6mm程度のものが使用されて好適である。

**【0058】**

＜潤滑組成物について＞

塗化ホウ素70～90重量%とアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方の10～30重量%とからなる潤滑組成物を固形分として20～50重量%分散含有した水性ディスパージョンが、また他の潤滑組成物として塗化ホウ素70～90重量%とアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方の10～30重量%とかなる潤滑組成物に、この潤滑組成物の100重量部に対して200重量部以下、好ましくは50～150重量部のポリテトラフルオロエチレン樹脂が含有された潤滑組成物を固形分として20～50重量%分散含有した水性ディスパージョンが使用される。

**【0059】**

上記潤滑組成物の水性ディスパージョンは、後述する製造方法において、耐熱シート材の表面に、刷毛塗り、ローラ塗り、スプレー等の手段によって適用され、耐熱シート材の表面を被覆して、耐熱シート材の表面に潤滑すべり層を形成するように用いられる。形成された潤滑すべり層は、最終の圧縮工程において均一かつ微小厚さ（10～300μm）に展延されて球帶状シール体の部分凸球面状の外面を有した外層を形成する。

**【0060】**

上記潤滑組成物中の塗化ホウ素は、とくに高温において優れた潤滑性を發揮するものであるが、塗化ホウ素単独では耐熱シートの表面への被着性、ひいては最終の圧縮工程における球帶状基体の部分凸球面状の外面への被着性が劣り、これらの表面から容易に剥離してしまうという欠点があるが、塗化ホウ素に対し一定量の割合でアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方を配合することにより、上記塗化ホウ素の欠点を回避し、耐熱シートの表面への被着性、ひいては最終の圧縮工程における球帶状基体の部分凸球面状面への被着性を大幅に改善し、球帶状シール体の外層での潤滑組成物からなる潤滑すべり面となっている部分凸球面状の外面の保持性を高めることができる。そして、塗化ホウ素に対するアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方の配合割合は、塗化ホウ素の具有する潤滑性を損なうことなく、かつ被着性を改善するという観点から決定され、10～30

重量%の範囲が好ましい。

#### 【0061】

上述した窒化ホウ素70～90重量%とアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方の10～30重量%とからなる潤滑組成物に、この潤滑組成物の100重量部に対して一定量の割合でポリテトラフルオロエチレン樹脂を含有した潤滑組成物において、ポリテトラフルオロエチレン樹脂は、それ自身低摩擦性を有するもので、窒化ホウ素とアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方とからなる潤滑組成物に配合されることにより、該潤滑組成物の低摩擦性を向上させる作用と、圧縮成形時の潤滑組成物の展延性を高める作用をなす。

#### 【0062】

上記窒化ホウ素70～90重量%とアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方の10～30重量%とからなる潤滑組成物100重量部に対し、ポリテトラフルオロエチレン樹脂の配合割合は200重量部以下、好ましくは50～150重量部の範囲である。このポリテトラフルオロエチレン樹脂の配合割合が200重量部を超えると、潤滑組成物中に占める割合が多くなり潤滑組成物の耐熱性を低下させる結果となり、また、ポリテトラフルオロエチレン樹脂の配合割合が50～150重量部の範囲であれば、潤滑組成物の耐熱性を損なうことなく低摩擦性をいかんなく発揮させることができる。このポリテトラフルオロエチレン樹脂は、平均粒径10μm以下の微粉末を固形分として30～50重量%分散含有した水性ディスパージョンが使用される。

#### 【0063】

つぎに、上述した構成材料からなる球帶状シール体の製造方法について図面に基づき説明する。

#### 【0064】

##### <第一の態様の製造方法>

(第一工程) 図2に示すように、金属細線を円筒状に編んで形成した筒状金網1をローラ2及び3間に通して所定の幅Dの帯状金網4を作製し、帯状金網4を所定の長さLに切断した補強材5、又は金属細線を織ったり、編んだりすることによって直接形成される帯状金網4を所定の幅Dと長さLとに切断した補強材5

を準備する。

### 【0065】

(第二工程) 図3に示すように、補強材5の幅Dに対して1. 1×Dから2. 1×Dの幅dを有すると共に、補強材5の長さLに対して1. 30×Lから2. 70×Lの長さ1を有するように切断された有機リン化合物0. 1～10. 0重量%及び膨張黒鉛90. 0～99. 9重量%を含む耐熱シート材6を準備する。

### 【0066】

(第三工程) 後述する(図1参照)球帶状シール体58において部分凸球面状面53の軸方向の少なくとも一方の端縁側の環状の端面である大径側の端面54に全体的に耐熱材が露出するようすべく、図4に示すように、部分凸球面状面53の大径側の端面54となる補強材5の幅方向の少なくとも一方の端縁7から最大で0. 1×Dから0. 8×Dだけ耐熱シート材6が幅方向にはみ出すと共に、端縁7からの耐熱シート材6の幅方向のはみ出し量δ1が部分凸球面状面53の小径側の環状の端面55となる補強材5の幅方向の他方の端縁8からはみ出し量δ2よりも多くなるようにすると共に、補強材5の長さ方向の一方の端縁9から最大で0. 30×Lから1. 70×Lだけ耐熱シート材6が長さ方向にはみ出すと共に、補強材5の長さ方向の他方の端縁10と当該端縁10に対応する耐熱シート材6の長さ方向の端縁11とを実質的に一致させて、補強材5と耐熱シート材6との幅方向及び長さ方向を合致させて当該補強材5と耐熱シート材6とを互いに重ね合わせた重合体12を得る。

### 【0067】

(第四工程) 重合体12を図5に示すように耐熱シート材6を内側にしてうず巻き状であって耐熱シート材6が1回多くなるように捲回して、内周側及び外周側の両方に耐熱シート材6が露出した筒状母材13を形成する。耐熱シート材6としては、筒状母材13における耐熱シート材6の巻き回数が補強材5の巻き回数よりも多くなるように、補強材5の長さLに対して1. 30×Lから2. 70×Lの長さ1を有したもののが予め準備される。筒状母材13においては、図6に示すように、耐熱シート材6は、幅方向の一方の端縁側において補強材5の一方の端縁7から幅方向にδ1だけはみ出しており、また耐熱シート材6の幅方向の

他方の端縁側において補強材5の他方の端縁8から幅方向にδ2だけはみ出している。

#### 【0068】

(第五工程) 前記耐熱シート材6と同様であるが、幅Dよりも小さい幅dを有すると共に筒状母材13を1回巻きできる程度の長さ1を有した図7に示すような耐熱シート材6を別途用意する。一方、前記第一工程で説明したように、金属細線を編んで筒状金網1を形成したのち、これをローラ2及び3間に通して作製した帯状金網4からなる補強材5を別に準備し、図8に示すように、帯状金網4内に、耐熱シート材6を挿入するとともに、これらを図9に示すように、ローラ14及び15間に通して一体化させ、これを外面層形成部材16とする。

#### 【0069】

(第六工程) このようにして得た外面層形成部材16を前記筒状母材13の外周面に捲回し、図10に示すような予備円筒成形体17を作製する。

#### 【0070】

(第七工程) 内面に円筒壁面31と円筒壁面31に連なる部分凹球面壁面32と部分凹球面壁面32に連なる貫通孔33とを備え、貫通孔33に段付きコア34を嵌挿することによって内部に中空円筒部35と該中空円筒部35に連なる球帶状中空部36とが形成された図11に示すような金型37を準備し、該金型37の段付きコア34に予備円筒成形体17を挿入する。

#### 【0071】

金型37の中空円筒部35及び球帶状中空部36に位置せしめられた予備円筒成形体17をコア軸方向に1～3トン/cm<sup>2</sup>の圧力で圧縮成形し、図1に示すような、中央部に貫通孔51を有すると共に、円筒内面52と部分凸球面状面53と部分凸球面状面53の大径側及び小径側の環状の端面54及び55とにより規定された球帶状基体56と、球帶状基体56の部分凸球面状面53に一体的に形成された外層57とを備えた球帶状シール体58を作製する。

#### 【0072】

この圧縮成形により、球帶状基体56は、耐熱シート材6と金網4からなる補強材5とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するように構成されて

、圧縮された金網4からなる補強材5と、この補強材5の金網4の網目を充填し、かつこの補強材5と混在一体化されて圧縮された膨張黒鉛及び有機リン化合物を含む耐熱材とを有しており、外層57は、圧縮された耐熱シート材6からなる耐熱材とこの耐熱材に混在一体化された金網4からなる補強材5とを有しており、外層57において外部に露出した部分凸球面状の外面59は平滑な面となっており、貫通孔51における円筒内面52には、膨張黒鉛及び有機リン化合物からなる耐熱材が露出している。

#### 【0073】

上述した方法によって作製された図1に示す球帶状シール体において、耐熱シート材6からなる耐熱材は、内部構造を形成する金網4からなる補強材5と絡み合って一体となっており、部分凸球面状の外面59は、外面層形成部材16によって形成された膨張黒鉛及び有機リン化合物からなる耐熱材と金網4からなる補強材5とが混在一体となった平滑な面となっているとともに、部分凸球面状面53の大径側の環状の端面54及び小径側の端面55には、補強材5の幅方向にはみ出した耐熱シート材6が曲折され、かつ展延されることによって膨張黒鉛及び有機リン化合物からなる耐熱材が露出している。

#### 【0074】

なお、前述の第二工程において、補強材5の長さLに対して実質的に同じ長さlを有するように切断された耐熱シート材6を準備して、これらを前述の第三工程と同様に重ね合わせて重合体12を得、この重合体12を補強材5を内側にして前述の第四工程と同様にして筒状母材13を形成し、以下、第五工程から第七工程を経て球帶状シール体58を作製することにより、貫通孔51における円筒内面52に球帶状基体56の金網4からなる補強材5が露出している球帶状シール体58となる。

#### 【0075】

##### <第二の態様の製造方法>

第一工程から第四工程までは上記第一工程から第四工程までと同じ。

#### 【0076】

(第五工程) 前記耐熱シート材6と同様であるが、幅Dよりも小さい幅dを有

すると共に筒状母材13を1回巻きできる程度の長さ1を有した耐熱シート材6(図7参照)を別途用意し、この耐熱シート材6の一方の表面に、窒化ホウ素70~90重量%とアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方の10~30重量%とからなる潤滑組成物を固形分として20~50質量%分散含有した水性ディスパージョン、又は窒化ホウ素を70~90重量%とアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方の10~30重量%とからなる潤滑組成物に、この潤滑組成物の100重量部に対して200重量部以下、好ましくは50~150重量部のポリテトラフルオロエチレン樹脂が含有された潤滑組成物を固形分として20~50重量%分散含有した水性ディスパージョンを刷毛塗り、ローラ塗り、スプレー等の手段で被覆し、これを乾燥させて図12に示すような潤滑組成物からなる潤滑すべり層18を形成する。

### 【0077】

前記第五工程で説明した帯状金網4からなる補強材5を別途用意し、図13に示すように、帯状金網4内に、潤滑すべり層18を備えた耐熱シート材6を挿入するとともに、これらを図14に示すように、ローラ19及び20間に通して一体化させ、これを外面層形成部材21とする。

### 【0078】

(第六工程) このようにして得た外面層形成部材21を潤滑すべり層18を外側にして前記筒状母材13の外周面に捲回し、図15に示すような予備円筒成形体22を作製する。この予備円筒成形体22を前記第七工程と同様な方法で圧縮成形し、図16及び図17に示すような、中央部に貫通孔51を有すると共に、円筒内面52と部分凸球面状面53と部分凸球面状面53の大径側及び小径側の環状の端面54及び55により規定された球帶状基体56と、球帶状基体56の部分凸球面状面53に一体的に形成された外層57とを備えた球帶状シール体58を作製する。この圧縮成形により、球帶状基体56は、耐熱シート材6と金網4からなる補強材5とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するよう構成されて、圧縮された金網4からなる補強材5と、この補強材5の金網4の網目を充填し、かつ補強材5と混在一体化されて圧縮された膨張黒鉛からなる耐熱材とを有しており、外層57は、潤滑すべり層18と該潤滑すべり層18に

一体化された金網4からなる補強材5とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するように構成されて、窒化ホウ素70～90重量%とアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方の10～30重量%とからなる潤滑組成物、又は窒化ホウ素を70～90重量%とアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方の10～30重量%とからなる潤滑組成物に、この潤滑組成物の100重量部に対して200重量部以下、好ましくは50～150重量部のポリテトラフルオロエチレン樹脂が含有された潤滑組成物と、この潤滑組成物に混在一体化された金網からなる補強材とを有しており、外層57において外部に露出した部分凸球面状の外面59は、前記潤滑組成物と補強材とが混在一体化された平滑な潤滑すべり面となり、貫通孔51を規定する円筒内面52には、圧縮された耐熱シート材6が露出した面となる結果、球帶状基体56の膨張黒鉛及び有機リン化合物からなる耐熱材が露出しており、部分凸球面状面53の大径側の環状の端面54及び小径側の端面55には、補強材5の幅方向にはみ出した耐熱シート材6が曲折され、かつ展延されることによって膨張黒鉛及び有機リン化合物からなる耐熱材が露出している。

#### 【0079】

斯かる第二の製造方法においても、第二の工程で補強材5の長さLに対して実質的に同じ長さlを有する耐熱シート材6を準備し、これらを前述と同様にして重ね合わせて重合体12を得、この重合体12を補強材5を内側にして前述と同様にして筒状母材13を形成し、この筒状母材13から球帶状シール体58を形成することにより、貫通孔51における円筒内面52に球帶状基体56の金網4からなる補強材5が露出している球帶状シール体58となる。

#### 【0080】

球帶状シール体58は、例えば図18に示す排気管球面継手に組込まれて使用される。すなわち、エンジン側に連結された上流側排気管100の外周面には、管端部101を残してフランジ200が立設されており、管端部101には、球帶状シール体58が貫通孔51を規定する円筒内面52において嵌合されており、大径側の端面54において球帶状シール体58がフランジ200に当接されて着座せしめられている。上流側排気管100と相対峙してマフラー側に連結され

、端部に凹球面部302と凹球面部302の開口部周縁にフランジ部303とを備えた径拡大部301が一体に形成された下流側排気管300が凹球面部302を球帶状シール体58の部分凸球面状の外面59に摺接させて配置されている。

#### 【0081】

図18に示す排気管球面継手において、一端がフランジ200に固定され、他端が径拡大部301のフランジ部303を挿通して配された一対のボルト400とボルト400の膨大頭部及びフランジ部303の間に配された一対のコイルバネ500とにより、下流側排気管300には、常時、上流側排気管100方向にバネ力が付勢されている。そして、排気管球面継手は、上、下流側排気管100、300に生じる相対角変位に対しては、球帶状シール体58の部分凸球面状の外面59と下流側排気管300の端部に形成された径拡大部301の凹球面部302との摺接でこれを許容するよう構成されている。

#### 【0082】

##### 【実施例】

つぎに、本発明を実施例に基づき詳細に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に何等限定されないのである。

#### 【0083】

##### ＜実施例1～8＞

濃度98%の濃硫酸300重量部を攪拌しながら、酸化剤として過酸化水素の60%水溶液5重量部を加え、これを反応液とした。この反応液を冷却して10℃の温度に保持するとともにこの反応液に粒度30～80メッシュの鱗片状天然黒鉛粉末100重量部を添加し、30分間反応を行った。反応後、吸引濾過して酸処理黒鉛を分離し、酸処理黒鉛を300重量部の水で10分間攪拌して吸引濾過するという洗浄作業を2回繰り返し、酸処理黒鉛から硫酸分を十分除去した。ついで、硫酸分を十分除去した酸処理黒鉛を110℃の温度に保持した乾燥炉で3時間乾燥し、これを酸処理黒鉛原料とした。

#### 【0084】

酸処理黒鉛原料100重量部を攪拌しながら該酸処理黒鉛原料に、有機リン化合物としてフェニルホスホン酸の粉末を（1）0.1重量部、（2）0.5重量

部、(3) 1. 0重量部、(4) 2. 0重量部、(5) 4. 2重量部、(6) 6. 4重量部、(7) 8. 7重量部、(8) 11. 1重量部それぞれ配合し、均一に攪拌混合して8種類の混合物を得た。これらの混合物を、1000℃の温度で5秒間加熱処理して分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張倍率240倍の膨張黒鉛粒子を得た。この膨張処理工程において、成分中のフェニルホスホン酸は膨張黒鉛粒子に分散含有されている。この膨張黒鉛粒子を圧延ロールに通してロール成形を施し、厚さ0.38mmの膨張黒鉛シートを作製し、これを耐熱シート材6とした。この耐熱シート材6は、(1) フェニルホスホン酸0.1重量%及び膨張黒鉛99.9重量%、(2) フェニルホスホン酸0.5重量%及び膨張黒鉛99.5重量%、(3) フェニルホスホン酸1.0重量%及び膨張黒鉛99.0重量%、(4) フェニルホスホン酸2.0重量%及び膨張黒鉛98.0重量%、(5) フェニルホスホン酸4.0重量%及び膨張黒鉛96.0重量%、(6) フェニルホスホン酸6.0重量%及び膨張黒鉛94.0重量%、(7) フェニルホスホン酸8.0重量%及び膨張黒鉛92.0重量%、(8) フェニルホスホン酸10.0重量%及び膨張黒鉛90.0重量%を含んでいる。

#### 【0085】

このようにして作製した上記(1)ないし(8)の成分組成からなる耐熱シート材6を、それぞれ幅52mm、長さ655mmに切断した。

#### 【0086】

金属細線として、線径0.28mmのオーステナイト系ステンレス鋼線(SUS304)を2本使用して網目4.0mmの円筒状編組金網を作製し、これをローラ2及び3間に通して幅35mm、長さ320mmの帯状金網4とし、これを補強材5とした。

#### 【0087】

幅52mm、長さ655mmに切断した前記耐熱シート材6を、直径が45mmのコアの外周面にうず巻き状に一周分捲回したのち、該耐熱シート材6の内側に補強材5を重ね合わせ、うず巻き状に捲回して最外周に耐熱シート材6を位置させた筒状母材13を作製した。この筒状母材13においては、耐熱シート材6

の幅方向の両端部はそれぞれ補強材 5 の幅方向にはみ出している。

### 【0088】

上記（1）ないし（8）の成分組成の耐熱シート材 6 を別途用意し、これらをそれぞれ幅 4.8 mm、長さ 193 mm に切断した。

### 【0089】

上記と同様の金属細線を 1 本使用して、網目が 4.0 mm の円筒状編組金網を作製し、これを一対のローラ 2 及び 3 間に通して幅 52.0 mm、長さ 193 mm の帯状金網 4 とした。該帯状金網 4 内に上記 8 種類の耐熱シート材 6 をそれぞれ挿入するとともに、これらを一対のローラ 14 及び 15 間に通して一体化させ、補強材 5 と補強材 5 の網目を充填したフェニルホスホン酸及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材 6 とが混在した外面層形成部材 16 を作製した。

### 【0090】

前記筒状母材 13 の外周面に、この外面層形成部材 16 を捲回して予備円筒成形体 17 を作製した。この予備円筒成形体 17 を金型 37 の段付きコア 34 に挿入し、該予備円筒成形体 17 を部分凹球面壁面 32 の曲率半径が 24.5 mm の金型 37 の球帶状中空部 36 に位置させた。

### 【0091】

金型 37 の球帶状中空部 36 に位置させた予備円筒成形体 17 をコア軸方向に 2 トン/cm<sup>2</sup> の圧力で圧縮成形し、中央部に貫通孔 51 を有するとともに、円筒内面 52 と部分凸球面状面 53 と部分凸球面状面 53 の大径側及び小径側の環状の端面 54 及び 55 とにより規定された球帶状基体 56 と、球帶状基体 56 の部分凸球面状面 53 に一体的に形成された外層 57 とを備えた球帶状シール体 58 を作製した。この圧縮成形により、球帶状基体 56 は、フェニルホスホン酸及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材 6 と金網 4 からなる補強材 5 とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するように構成されて、圧縮された金網 4 からなる補強材 5 と、この補強材 5 の金網 4 の網目を充填し、かつこの補強材 5 と混在して圧縮された耐熱シート材 6 からなる耐熱材とを有しており、外層 57 は、フェニルホスホン酸及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材 6 からなる耐熱材とこの耐熱材に一体化された金網 4 からなる補強材 5 とが圧縮され、互いに絡み合

って構造的一体性を有するように構成されており、外層57において外部に露出した部分凸球面状外面59は、フェニルホスホン酸及び膨張黒鉛を含む耐熱材と補強材5とが混在一体化された平滑な面となり、貫通孔51を規定する円筒内面52には、圧縮された耐熱シート材6が露出した面となる結果、球帶状基体56を形成する耐熱材が露出しており、環状の端面54及び55は、耐熱シート材6において補強材5から幅方向にはみ出した部分が曲折されかつ展延される結果、耐熱シート材6からなる耐熱材で覆われている。

#### 【0092】

##### <実施例9～12>

前記実施例と同様にして、酸処理黒鉛原料を作製した。該酸処理黒鉛原料100重量部を攪拌しながら、該酸処理黒鉛原料に、有機リン化合物としてフェニルホスホン酸ジエチルの粉末を(9)1.0重量部、(10)2.0重量部、(11)4.2重量部、(12)6.4重量部それぞれ配合し、均一に攪拌混合して4種類の混合物を得た。これらの混合物を、1000℃の温度で5秒間処理して分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張倍率240倍の膨張黒鉛粒子を得た。この膨張処理工程において、成分中のフェニルホスホン酸ジエチルは膨張黒鉛粒子に分散含有されている。

#### 【0093】

この膨張黒鉛粒子を圧延ロールに通してロール成形を施し、厚さ0.38mmの膨張黒鉛シートを作製し、これを耐熱シート材6とした。この耐熱シート材6は、(9)フェニルホスホン酸ジエチル1.0重量%及び膨張黒鉛99.0重量%、(10)フェニルホスホン酸ジエチル2.0重量%及び膨張黒鉛98.0重量%、(11)フェニルホスホン酸ジエチル4.0重量%及び膨張黒鉛96.0重量%、(12)フェニルホスホン酸ジエチル6.0重量%及び膨張黒鉛94.0重量%を含んでいる。

#### 【0094】

このようにして作製した上記(9)ないし(12)の成分組成からなる耐熱シート材6を、それぞれ幅52mm、長さ655mmに切断した。

#### 【0095】

前記実施例と同様の金網4からなる補強材5を準備し、前記耐熱シート材6と補強材5とで前記実施例と同様にして筒状母材13を作製した。

#### 【0096】

上記(9)ないし(12)の成分組成の耐熱シート材6を別途用意し、これらをそれぞれ幅48mm、長さ193mmに切断した。

#### 【0097】

前記実施例と同様にして網目が4.0mmの円筒状編組金網を作製し、これを一对のローラ2及び3間に通して幅52.0mm、長さ193mmの帯状金網4とした。該帯状金網4内に上記4種類の耐熱シート材6をそれぞれ挿入するとともに、これらを一对のローラ14及び15間に通して一体化させ、補強材5と補強材5の網目を充填したフェニルホスホン酸ジエチル及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材6とが混在した外面層形成部材16を作製した。

#### 【0098】

以下、前記実施例と同様の方法で、中央部に貫通孔51を有するとともに、円筒内面52と部分凸球面状面53と部分凸球面状面53の大径側及び小径側の環状の端面54及び55とにより規定された球帶状基体56と、球帶状基体56の部分凸球面状面53に一体的に形成された外層57とを備えた球帶状シール体58を作製した。この圧縮成形により、球帶状基体56は、ジメチルホスホン酸及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材6と金網4からなる補強材5とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するように構成されて、圧縮された金網4からなる補強材5と、この補強材5の金網4の網目を充填し、かつこの補強材5と混在して圧縮された耐熱シート材6からなる耐熱材とを有しており、外層57は、フェニルホスホン酸ジエチル及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材6からなる耐熱材とこの耐熱材に一体化された金網4からなる補強材5とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するように構成されており、外層57において外部に露出した部分凸球面状外面59は、フェニルホスホン酸ジエチル及び膨張黒鉛を含む耐熱材と補強材5とが混在して圧縮された平滑な面となり、貫通孔51を規定する円筒内面52には、圧縮された耐熱シート材6が露出した面となる結果、球帶状基体56を形成する耐熱材が露出しており、環状の端面54及び55は

、耐熱シート材6において補強材5から幅方向にはみ出した部分が曲折されかつ展延される結果、耐熱シート材6からなる耐熱材で覆われている。

### 【0099】

#### <実施例13～16>

前記実施例と同様にして、酸処理黒鉛原料を作製した。該酸処理黒鉛原料100重量部を攪拌しながら、該酸処理黒鉛原料に、有機リン化合物としてジエチルホスフィン酸の粉末を(13)1.0重量部、(14)2.0重量部、(15)4.2重量部、(16)6.4重量部それぞれ配合し、均一に攪拌混合して4種類の混合物を得た。これらの混合物を、1000℃の温度で5秒間処理して分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張倍率240倍の膨張黒鉛粒子を得た。この膨張処理工程において、成分中のジエチルホスフィン酸は膨張黒鉛粒子に分散含有されている。

### 【0100】

この膨張黒鉛粒子を圧延ロールに通してロール成形を施し、厚さ0.38mmの膨張黒鉛シートを作製し、これを耐熱シート材6とした。この耐熱シート材6は、(13)ジエチルホスフィン酸1.0重量%及び膨張黒鉛99.0重量%、(14)ジエチルホスフィン酸2.0重量%及び膨張黒鉛98.0重量%、(15)ジエチルホスフィン酸4.0重量%及び膨張黒鉛96.0重量%、(16)ジエチルホスフィン酸6.0重量%及び膨張黒鉛94.0重量%を含んでいる。

### 【0101】

このようにして作製した上記(13)ないし(16)の成分組成からなる耐熱シート材6を、それぞれ幅52mm、長さ655mmに切断した。

### 【0102】

前記実施例と同様の金網4からなる補強材5を準備し、前記耐熱シート材6と補強材5とで前記実施例と同様にして筒状母材13を作製した。

### 【0103】

上記(13)ないし(16)の成分組成の耐熱シート材6を別途用意し、これらをそれぞれ幅48mm、長さ193mmに切断した。

### 【0104】

前記実施例と同様にして網目が4.0mmの円筒状編組金網を作製し、これを一対のローラ2及び3間に通して幅52.0mm、長さ193mmの帯状金網4とした。該帯状金網4内に上記4種類の耐熱シート材6をそれぞれ挿入するとともに、これらを一対のローラ14及び15間に通して一体化させ、補強材5と補強材5の網目を充填したジエチルホスフィン酸及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材6とが混在した外面層形成部材16を作製した。

#### 【0105】

以下、前記実施例と同様の方法で、中央部に貫通孔51を有するとともに、円筒内面52と部分凸球面状面53と部分凸球面状面53の大径側及び小径側の環状の端面54及び55とにより規定された球帶状基体56と、球帶状基体56の部分凸球面状面53に一体的に形成された外層57とを備えた球帶状シール体58を作製した。この圧縮成形により、球帶状基体56は、ジエチルホスフィン酸及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材6と金網4からなる補強材5とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するように構成されて、圧縮された金網4からなる補強材5と、この補強材5の金網4の網目を充填し、かつこの補強材5と混在一体化されて圧縮された耐熱シート材6からなる耐熱材とを有しており、外層57は、ジエチルホスフィン酸及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材6からなる耐熱材とこの耐熱材に一体化された金網4からなる補強材5とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するように構成されており、外層57において外部に露出した部分凸球面状外面59は、ジエチルホスフィン酸及び膨張黒鉛を含む耐熱材と補強材5とが混在一体化された平滑な面となり、貫通孔51を規定する円筒内面52には、圧縮された耐熱シート材6が露出した面となる結果、球帶状基体56を形成する耐熱材が露出しておらず、環状の端面54及び55は、耐熱シート材6において補強材5から幅方向にはみ出した部分が曲折されかつ展延される結果、耐熱シート材6からなる耐熱材で覆われている。

#### 【0106】

##### <実施例17～20>

前記実施例と同様にして、酸処理黒鉛原料を作製した。該酸処理黒鉛原料100重量部を攪拌しながら、該酸処理黒鉛原料に、有機リン化合物としてフェニル

ホスフィン酸の粉末を（17）1.0重量部、（18）2.0重量部、（19）4.2重量部、（20）6.4重量部それぞれ配合し、均一に攪拌混合して4種類の混合物を得た。これらの混合物を、1000℃の温度で5秒間処理して分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張倍率240倍の膨張黒鉛粒子を得た。この膨張処理工程において、成分中のフェニルホスフィン酸は膨張黒鉛粒子に分散含有されている。

#### 【0107】

この膨張黒鉛粒子を圧延ロールに通してロール成形を施し、厚さ0.38mmの膨張黒鉛シートを作製し、これを耐熱シート材6とした。この耐熱シート材6は、（17）フェニルホスフィン酸1.0重量%及び膨張黒鉛99.0重量%、（18）フェニルホスフィン酸2.0重量%及び膨張黒鉛98.0重量%、（19）フェニルホスフィン酸4.0重量%及び膨張黒鉛96.0重量%、（20）フェニルホスフィン酸6.0重量%及び膨張黒鉛94.0重量%を含んでいる。

#### 【0108】

このようにして作製した上記（17）ないし（20）の成分組成からなる耐熱シート材6を、それぞれ幅52mm、長さ655mmに切断した。

#### 【0109】

前記実施例と同様の金網4からなる補強材5を準備し、前記耐熱シート材6と補強材5とで前記実施例と同様にして筒状母材13を作製した。

#### 【0110】

上記（17）ないし（20）の成分組成の耐熱シート材6を別途用意し、これらをそれぞれ幅48mm、長さ193mmに切断した。

#### 【0111】

前記実施例と同様にして網目が4.0mmの円筒状編組金網を作製し、これを一对のローラ2及び3間に通して幅52.0mm、長さ193mmの帯状金網4とした。該帯状金網4内に上記4種類の耐熱シート材6をそれぞれ挿入するとともに、これらを一对のローラ14及び15間に通して一体化させ、補強材5と補強材5の網目を充填したフェニルホスフィン酸及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材6とが混在した外面層形成部材16を作製した。

**【0112】**

以下、前記実施例と同様の方法で、中央部に貫通孔51を有するとともに、円筒内面52と部分凸球面状面53と部分凸球面状面53の大径側及び小径側の環状の端面54及び55とにより規定された球帶状基体56と、球帶状基体56の部分凸球面状面53に一体的に形成された外層57とを備えた球帶状シール体58を作製した。この圧縮成形により、球帶状基体56は、フェニルホスフィン酸及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材6と金網4からなる補強材5とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するように構成されて、圧縮された金網4からなる補強材5と、この補強材5の金網4の網目を充填し、かつこの補強材5と混在一体化されて圧縮された耐熱シート材6からなる耐熱材とを有しており、外層57は、フェニルホスフィン酸及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材6からなる耐熱材とこの耐熱材に一体化された金網4からなる補強材5とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するように構成されており、外層57において外部に露出した部分凸球面状外面59は、フェニルホスフィン酸及び膨張黒鉛を含む耐熱材と補強材5とが混在一体化された平滑な面となり、貫通孔51を規定する円筒内面52には、圧縮された耐熱シート材6が露出した面となる結果、球帶状基体56を形成する耐熱材が露出しておらず、環状の端面54及び55は、耐熱シート材6において補強材5から幅方向にはみ出した部分が曲折されかつ展延される結果、耐熱シート材6からなる耐熱材で覆われている。

**【0113】****<実施例21～24>**

前記実施例と同様にして、酸処理黒鉛原料を作製した。該酸処理黒鉛原料100重量部を攪拌しながら、該酸処理黒鉛原料に、有機リン化合物としてリン酸エステルの粉末を(21)1.0重量部、(22)2.0重量部、(23)4.2重量部、(24)6.4重量部それぞれ配合し、均一に攪拌混合して4種類の混合物を得た。これらの混合物を、1000℃の温度で5秒間処理して分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張倍率240倍の膨張黒鉛粒子を得た。この膨張処理工程において、成分中のリン酸エステルは膨張黒鉛粒子に分散含有されている。

**【0114】**

この膨張黒鉛粒子を圧延ロールに通してロール成形を施し、厚さ0.38mmの膨張黒鉛シートを作製し、これを耐熱シート材6とした。この耐熱シート材6は、(21)リン酸エステル1.0重量%及び膨張黒鉛99.0重量%、(22)リン酸エステル2.0重量%及び膨張黒鉛98.0重量%、(23)リン酸エステル4.0重量%及び膨張黒鉛96.0重量%、(24)リン酸エステル6.0重量%及び膨張黒鉛94.0重量%を含んでいる。

**【0115】**

このようにして作製した上記(21)ないし(24)の成分組成からなる耐熱シート材6を、それぞれ幅52mm、長さ655mmに切断した。

**【0116】**

前記実施例と同様の金網4からなる補強材5を準備し、前記耐熱シート材6と補強材5とで前記実施例と同様にして筒状母材13を作製した。

**【0117】**

上記(21)ないし(24)の成分組成の耐熱シート材6を別途用意し、これらをそれぞれ幅48mm、長さ193mmに切断した。

**【0118】**

前記実施例と同様にして網目が4mmの円筒状編組金網を作製し、これを一对のローラ2及び3間に通して幅52mm、長さ193mmの帯状金網4とした。該帯状金網4内に上記4種類の耐熱シート材6をそれぞれ挿入するとともに、これらを一对のローラ14及び15間に通して一体化させ、補強材5と補強材5の網目を充填したリン酸エステル及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材6とが混在した外面層形成部材16を作製した。

**【0119】**

以下、前記実施例と同様の方法で、中央部に貫通孔51を有するとともに、円筒内面52と部分凸球面状面53と部分凸球面状面53の大径側及び小径側の環状の端面54及び55とにより規定された球帶状基体56と、球帶状基体56の部分凸球面状面53に一体的に形成された外層57とを備えた球帶状シール体58を作製した。この圧縮成形により、球帶状基体56は、リン酸エステル及び膨

張黒鉛を含む耐熱シート材6と金網4からなる補強材5とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するように構成されて、圧縮された金網4からなる補強材5と、この補強材5の金網4の網目を充填し、かつこの補強材5と混在一体化されて圧縮された耐熱シート6からなる耐熱材とを有しており、外層57は、リン酸エステル及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材6からなる耐熱材とこの耐熱材に一体化された金網4からなる補強材5とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するように構成されており、外層57において外部に露出した部分凸球面状外面59は、リン酸エステル及び膨張黒鉛を含む耐熱材と補強材5とが混在一体化された平滑な面となり、貫通孔51を規定する円筒内面52には、圧縮された耐熱シート材6が露出した面となる結果、球帶状基体56を形成する耐熱材が露出しており、環状の端面54及び55は、耐熱シート材6において補強材5から幅方向にはみ出した部分が曲折されかつ展延される結果、耐熱シート材6からなる耐熱材で覆われている。

#### 【0120】

##### <実施例25～29>

実施例5、実施例11、実施例15、実施例19及び実施例23と同様の耐熱シート材6及び金網4からなる補強材5を準備し、耐熱シート材6と補強材5とで前記実施例と同様にしてそれぞれ筒状母材13を作製した。

#### 【0121】

上記各筒状母材13を形成する耐熱シート材6と同様の耐熱シート材6を別途準備し、幅48mm、長さ193mmに切断した耐熱シート材6の一方の表面に、平均粒径7 $\mu$ mの塗化ホウ素85重量%、平均粒径0.6 $\mu$ mのアルミナ粉末15重量%からなる潤滑組成物を固形分として30重量%分散含有した水性ディスパージョン（塗化ホウ素25.5重量%、アルミナ4.5重量%及び水分70重量%）をローラ塗りし、乾燥するという被覆操作を3回繰り返して該潤滑組成物の潤滑すべり層18を形成した。

#### 【0122】

前記実施例と同様の帯状金網4を準備し、該帯状金網4内に潤滑組成物の潤滑すべり層18を具備した耐熱シート材6を挿入するとともに、これらを一対のロ

ーラ19及び20間に通して一体化させ、一方の面に補強材5と該補強材5の網目を充填した潤滑すべり層18の潤滑組成物とが混在した外層形成部材21を作製した。

#### 【0123】

前記筒状母材13の外周面に、この外層形成部材21を潤滑すべり層18の面を外側にして捲回してそれぞれ予備円筒成形体22を作製した。以下、前記実施例と同様の方法で、中央部に貫通孔51を有するとともに円筒内面52と部分凸球面状面53と部分凸球面状面53の大径側及び小径側の環状の端面54及び55とにより規定された球帶状基体56と、球帶状基体56の部分凸球面状面53に一体的に形成された外層57とを備えた球帶状シール体58を作製した。

#### 【0124】

この圧縮成形により、球帶状基体57は、フェニルホスホン酸及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材6、フェニルホスホン酸ジエチル及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材6、ジエチルホスフィン酸及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材6、フェニルホスフィン酸及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材6、リン酸エステル及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材6と、金網4からなる補強材5とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するように構成されて、圧縮された金網4からなる補強材5と、この補強材5の金網4の網目を充填し、かつこの補強材5と混在一体化されて圧縮された耐熱シート6からなる耐熱材とを有しており、外層57は、潤滑すべり層18と潤滑すべり層18に一体化された金網4からなる補強材5とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するように構成されて、窒化ホウ素85重量%とアルミナ15重量%とを含有してなる潤滑組成物と、この潤滑組成物に混在一体化された金網4からなる補強材5とを有しており、外層57において外部に露出した部分凸球面状外面59は、潤滑組成物と補強材5とが混在一体化された平滑な潤滑すべり面となり、貫通孔51を規定する円筒内面52には、圧縮された耐熱シート材6が露出した面となる結果、球帶状基体56を形成する耐熱材が露出しており、環状端面54及び55は、耐熱シート材6において補強材5から幅方向にはみ出した部分が曲折されかつ展延される結果、耐熱シート材6からなる耐熱材で覆われている。

**【0125】**

<実施例30～34>

実施例5、実施例11、実施例15、実施例19及び実施例23と同様の耐熱シート材6及び金網4からなる補強材5を準備し、耐熱シート材6と補強材5とで前記実施例と同様にしてそれぞれ筒状母材13を作製した。

**【0126】**

上記各筒状母材13を形成する耐熱シート材6と同様の耐熱シート材6を別途準備し、幅48mm、長さ193mmに切断した耐熱シート材6の一方の表面上に、平均粒径7μmの塗化ホウ素85重量%、平均粒径0.6μmのアルミナ粉末15重量%からなる潤滑組成物を100重量部とし、これに平均粒径0.3μmのポリテトラフルオロエチレン樹脂粉末を50重量部含有した潤滑組成物（塗化ホウ素56.7重量%、アルミナ10重量%及びポリテトラフルオロエチレン樹脂33.3重量%）を固体分として30重量%分散含有した水性ディスパージョン（塗化ホウ素17重量%、アルミナ3重量%、ポリテトラフルオロエチレン樹脂10重量%及び水分70重量%）をローラ塗りし、乾燥するという被覆操作を3回繰り返して該潤滑組成物の潤滑すべり層18を形成した。

**【0127】**

前記実施例と同様の帯状金網4を準備し、該帯状金網4内に潤滑組成物の潤滑すべり層18を具備した耐熱シート材6を挿入するとともに、これらを一対のローラ19及び20間に通して一体化させ、一方の面に補強材5と該補強材5の網目を充填した潤滑すべり層18の潤滑組成物とが混在した外層形成部材21を作製した。

**【0128】**

前記筒状母材13の外周面に、この外層形成部材21を潤滑すべり層18の面を外側にして捲回してそれぞれ予備円筒成形体22を作製した。以下、前記実施例と同様の方法で、中央部に貫通孔51を有するとともに円筒内面52と部分凸球面状面53と部分凸球面状面53の大径側及び小径側の環状の端面54及び55により規定された球帶状基体56と、球帶状基体56の部分凸球面状面53に一体的に形成された外層57とを備えた球帶状シール体58を作製した。

**【0129】**

この圧縮成形により、球帶状基体57は、フェニルホスホン酸及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材6、フェニルホスホン酸ジエチル及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材6、ジエチルホスフィン酸及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材6、フェニルホスフィン酸及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材6、リン酸エステル及び膨張黒鉛を含む耐熱シート材6と金網4からなる補強材5とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するように構成されて、圧縮された金網4からなる補強材5と、この補強材5の金網4の網目を充填し、かつこの補強材5と混在一体化されて圧縮された耐熱シート材6からなる耐熱材とを有しており、外層57は、潤滑すべり層18と潤滑すべり層18に一体化された金網4からなる補強材5とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するように構成されて、窒化ホウ素56.7重量%とアルミナ10重量%とポリテトラフルオロエチレン樹脂33.3重量%とを含有してなる潤滑組成物と、この潤滑組成物に混在一体化された金網4からなる補強材5とを有しており、外層57において外部に露出した部分凸球面状外面59は、潤滑組成物と補強材5とが混在一体化された平滑な潤滑すべり面となり、貫通孔51を規定する円筒内面52には、圧縮された耐熱シート材6が露出した面となる結果、球帶状基体56を形成する耐熱材が露出しており、環状端面54及び55は、耐熱シート材6において補強材5から幅方向にはみ出した部分が曲折されかつ展延される結果、耐熱シート材6からなる耐熱材で覆われている。

**【0130】****<比較例1>**

耐熱シート材として、幅52mm、長さ655mm、厚さ0.4mmの膨張黒鉛シート（日本カーボン社製「ニカフィルム（商品名）」）を準備した。補強材として前記実施例1と同様の帶状金網（幅35mm、長さ320mm）を準備した。前記耐熱シート材をうず巻き状に一周分捲回したのち、該耐熱シート材の内側に補強材を重ね合わせ、うず巻き状に捲回して最外周に耐熱シート材を位置させた筒状母材を作製した。この筒状母材においては、耐熱シート材の幅方向の両端部はそれぞれ補強材の幅方向にはみ出している。

**【0131】**

前記耐熱シート材と同様の耐熱シート材を別途準備し、これを幅48mm、長さ193mmに切断した。この耐熱シート材の一方の表面に、前記実施例30と同様の潤滑組成物（窒化ホウ素56.7重量%、アルミナ10重量%、ポリテトラフルオロエチレン樹脂33.3重量%）を固体分として30重量%分散含有した水性ディスパージョン（窒化ホウ素25.5重量%、アルミナ4.5重量%及び水分70重量%）をローラ塗りし、乾燥するという被覆操作を3回繰り返して該潤滑組成物の潤滑すべり層を形成した。

**【0132】**

前記実施例1と同様の幅52mm、長さ193mmの帯状金網を準備し、該帯状金網内に潤滑組成物の潤滑すべり層を具備した耐熱シート材を挿入するとともに、これらを一对のローラ間に通して一体化させ、一方の面に補強材と該補強材の網目を充填した潤滑すべり層の潤滑組成物とが混在した外層形成部材を作製した。前記筒状母材の外周面に、この外層形成部材を潤滑組成物の潤滑すべり層を外側にして捲回して予備円筒成形体を作製し、以下、前記実施例1と同様の方法で球帶状シール体を作製した。

**【0133】**

このようにして作製した球帶状シール体において、球帶状基体は、耐熱材と金網からなる補強材とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するよう構成されて、圧縮された金網からなる補強材と、この補強材の金網の網目を充填し、かつこの補強材と混在一体化されて圧縮された耐熱材とを有しており、外層は、潤滑すべり層と潤滑すべり層に一体化された金網からなる補強材とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するよう構成されて、窒化ホウ素56.7重量%とアルミナ10重量%とポリテトラフルオロエチレン樹脂33.3重量%とを含有してなる潤滑組成物と、この潤滑組成物に混在一体化された金網からなる補強材とを有しており、外層において外部に露出した部分凸球面状外面は、成物と補強材とが混在一体化された平滑な潤滑すべり面となり、貫通孔内面には、圧縮された耐熱シート材が露出した面となる結果、球耐熱材が露出しており、環状端面は、それぞれ耐熱シート材

において補強材から幅方向にはみ出した部分が曲折されかつ展延される結果、耐熱材で覆われている。

#### 【0134】

##### <比較例2>

前記比較例1と同様の膨張黒鉛シートを準備した。濃度25%の第一憲酸アルミニウム水溶液を準備し、この水溶液を膨張黒鉛シートの表面全体にローラ塗りし、その後、乾燥炉にて150℃の温度で20分間乾燥させて該膨張黒鉛シートの表面全体に0.07g/100cm<sup>2</sup>の一様な耐熱被膜を形成し、これを耐熱シート材とし、この耐熱シート材を幅52mm、長さ655mmに切断した。

#### 【0135】

補強材として前記実施例1と同様の帯状金網（幅35mm、長さ320mm）を準備した。前記耐熱シート材をうず巻き状に一周分捲回したのち、該耐熱シート材の内側にこの補強材を重ね合わせ、うず巻き状に捲回した最外周に耐熱シート材を位置させた筒状母材を作製した。この筒状母材においては、耐熱シート材の幅方向の両端部はそれぞれ補強材の幅方向に突出している。

#### 【0136】

前記耐熱シート材と同様の耐熱シート材を別途準備し、これを幅48mm、長さ193mmに切断した。この耐熱シート材の一方の表面上に、前記実施例30と同様の潤滑組成物（塗化ホウ素56.7重量%、アルミナ10重量%、ポリテトラフルオロエチレン樹脂33.3重量%）を固形分として30重量%分散含有した水性ディスパージョン（塗化ホウ素25.5重量%、アルミナ4.5重量%及び水分70重量%）をローラ塗りし、乾燥するという被覆操作を3回繰り返して該潤滑組成物の潤滑すべり層を形成した。

#### 【0137】

前記実施例1と同様の幅52mm、長さ193mmの帯状金網を準備し、該帯状金網内に潤滑組成物の潤滑すべり層を具備した耐熱シート材を挿入するとともに、これらを一対のローラ間に通して一体化させ、一方の面上に補強材と該補強材の網目を充填した潤滑すべり層の潤滑組成物とが混在した外層形成部材を作製した。前記筒状母材の外周面に、この外層形成部材を潤滑組成物の潤滑すべり層を

外側にして捲回して予備円筒成形体を作製し、以下、前記実施例1と同様の方法で球帶状シール体を作製した。

### 【0138】

このようにして作製した球帶状シール体において、球帶状基体は、第一燐酸アルミニウムからなる耐熱被膜を備えた耐熱シート材と金網からなる補強材とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するように構成されて、圧縮された金網からなる補強材と、この補強材の金網の網目を充填し、かつこの補強材と混在一体化されて圧縮された耐熱材とを有しており、外層は、潤滑すべり層と潤滑すべり層に一体化された金網からなる補強材とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するように構成されて、窒化ホウ素56.7重量%とアルミナ10重量%とポリテトラフルオロエチレン樹脂33.3重量%とを含有してなる潤滑組成物と、この潤滑組成物に混在一体化された金網からなる補強材とを有しており、外層において外部に露出した部分凸球面状外面は、潤滑組成物と補強材とが混在一体化された平滑な潤滑すべり面となり、貫通孔を規定する円筒内面には、圧縮された耐熱材が露出した面となる結果、第一燐酸アルミニウムからなる耐熱被膜が露出しており、環状端面は、それぞれ耐熱シート材において補強材から幅方向にはみ出した部分が曲折されかつ展延される結果、第一燐酸アルミニウムからなる耐熱被膜で覆われている。

### 【0139】

#### <比較例3>

前記比較例1と同様の膨張黒鉛シートを準備した。濃度25%の第一燐酸アルミニウム水溶液を準備し、この水溶液30gに平均粒径 $4\mu\text{m}$ のフッ化カルシウム粉末5gを配合し混合物を得た。この混合物を前記膨張黒鉛シートの表面全体にローラ塗りし、その後、乾燥炉にて150℃の温度で20分間乾燥させて、膨張黒鉛シートの表面全体に $0.3\text{ g}/100\text{ cm}^2$ の一様な厚さの耐熱被膜（フッ化カルシウムと第一燐酸アルミニウムとの重量比率は1:1.5）を形成し、これを耐熱被膜を備えた耐熱シート材とし、この耐熱シート材を幅52mm、長さ655mmに切断した。

### 【0140】

補強材として前記実施例1と同様の帯状金網（幅35mm、長さ320mm）を準備した。前記耐熱シート材をうず巻き状に一周分捲回したのち、該耐熱シート材の内側にこの補強材を重ね合わせ、うず巻き状に捲回した最外周に耐熱シート材を位置させた筒状母材を作製した。この筒状母材においては、耐熱シート材の幅方向の両端部はそれぞれ補強材の幅方向に突出している。

#### 【0141】

前記耐熱シート材と同様の耐熱シート材を別途準備し、これを幅48mm、長さ193mmに切断した。この耐熱シート材の一方の表面上に、前記実施例30と同様の潤滑組成物（窒化ホウ素56.7重量%、アルミナ10重量%、ポリテトラフルオロエチレン樹脂33.3重量%）を固形分として30重量%分散含有した水性ディスパージョン（窒化ホウ素25.5重量%、アルミナ4.5重量%及び水分70重量%）をローラ塗りし、乾燥するという被覆操作を3回繰り返して該潤滑組成物の潤滑すべり層を形成した。

#### 【0142】

前記実施例1と同様の幅52mm、長さ193mmの帯状金網を準備し、該帯状金網内に潤滑組成物の潤滑すべり層を具備した耐熱シート材を挿入するとともに、これらを一対のローラ間に通して一体化させ、一方の面に補強材と該補強材の網目を充填した潤滑すべり層の潤滑組成物とが混在した外層形成部材を作製した。前記筒状母材の外周面に、この外層形成部材を潤滑組成物の潤滑すべり層を外側にして捲回して予備円筒成形体を作製し、以下、前記実施例1と同様の方法で球帶状シール体を作製した。

#### 【0143】

このようにして作製した球帶状シール体において、球帶状基体は、第一磷酸アルミニウムとフッ化カルシウムからなる耐熱被膜を備えた耐熱シート材と金網からなる補強材とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するように構成されて、圧縮された金網からなる補強材と、この補強材の金網の網目を充填し、かつこの補強材と混在一体化されて圧縮された耐熱材とを有しており、外層は、潤滑すべり層と潤滑すべり層に一体化された金網からなる補強材とが圧縮され、互いに絡み合って構造的一体性を有するように構成されて、窒化ホウ素56.7

重量%とアルミナ10重量%とポリテトラフルオロエチレン樹脂33.3重量%とを含有してなる潤滑組成物と、この潤滑組成物に混在一体化された金網からなる補強材とを有しており、外層において外部に露出した部分凸球面状外面は、潤滑組成物と補強材とが混在一体化された平滑な潤滑すべり面となり、貫通孔を規定する円筒内面には、圧縮された耐熱材が露出した面となる結果、第一磷酸アルミニウムからなる耐熱被膜が露出しており、環状端面は、それぞれ耐熱シート材において補強材から幅方向にはみ出した部分が曲折されかつ展延される結果、第一磷酸アルミニウムとフッ化カルシウムからなる耐熱被膜で覆われている。

#### 【0144】

上述した実施例及び比較例からなる球帶状シール体について、図18に示す排気管継手装置を使用して、1サイクル毎における摩擦トルク（N・m）、異常摩擦音の発生の有無及び酸化減量（重量減少）について試験した結果を説明する。

#### 【0145】

##### <試験条件>

コイルばねによる押圧力（スプリングセットフォース）：706N

振動角：±3°

振動周波数：12ヘルツ（Hz）

雰囲気温度（図18に示す凹球面部302の外表面温度）：720°C

#### 【0146】

##### <試験方法>

室温にて12Hzの振動数で±3°の振動運動を1回として45,000回行ったのち、該振動運動を継続しながら雰囲気温度を750°Cの温度まで昇温（昇温中の振動回数45,000回）し、該雰囲気温度が750°Cの温度に到達した時点で115,000回の振動運動を行い、ついで該振動運動を継続しながら雰囲気温度を室温まで降温（降温中の振動回数45,000回）するという全振動回数250,000回を1サイクルとして4サイクル行う。

#### 【0147】

異常摩擦音の発生の有無の評価は、次のようにして行った。

評価記号A：異常摩擦音の発生のないもの。

評価記号B：試験片に耳を近づけた状態で、かすかに異常摩擦音が聴こえるもの。

評価記号C：定位置（試験片から1.5m離れた位置）では生活環境音に搔き消され、一般には判別し難いが試験担当者には異常摩擦音として判別できるもの。

評価記号D：定位置で誰でも異常摩擦音（不快音）として判別できるもの。

#### 【0148】

ガス漏れ量（リットル／min）は、図18に示す排気管球面継手の一方の排気管100の開口部を閉塞し、他方の排気管300側から0.5kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で乾燥空気を流入し、継手部分（球帶状シール体58の部分凸球面状面の外面53と径拡大部301との摺接部、球帶状シール体58の円筒内面52と排気管100の管端部101との嵌合部及び端面54と排気管100に立設されたフランジ200との当接部）からの漏れ量を流量計にて、1,000,000回試験後を測定した。

#### 【0149】

上記試験方法によって得られた実施例1から実施例8の球帶状シール体58の試験結果を表1及び表2に、実施例9から実施例12の球帶状シール体58の試験結果を表3に、実施例13から実施例16の球帶状シール体58の試験結果を表4に、実施例17から実施例20の球帶状シール体58の試験結果を表5に、実施例21から実施例24の球帶状シール体58の試験結果を表6に、実施例25から実施例29の球帶状シール体58の試験結果を表7に、実施例30から実施例34の球帶状シール体58の試験結果を表8に、比較例1から比較例3の球帶状シール体の試験結果を表9に示す。

【0150】

【表1】

	実施例			
	1	2	3	4
(耐熱材の成分組成)				
膨張黒鉛	99.9	99.5	99.0	98.0
フェニルホスホン酸	0.1	0.5	1.0	2.0
(試験結果)				
摩擦トルク	9.0~12.5	9.1~12.2	9.1~12.3	9.2~12.4
異常摩擦音の判定	A~B	A~B	A~B	A~B
シール体の試験前重量	44.9	44.9	45.2	45.1
シール体の試験後重量	39.1	39.1	39.8	39.7
重量減少率 (%)	13%	13%	12%	12%
ガス漏れ量	0.45	0.43	0.42	0.38

【0151】

【表2】

	実施例			
	5	6	7	8
(耐熱材の成分組成)				
膨張黒鉛	96.0	94.0	92.0	90.0
フェニルホスホン酸	4.0	6.0	8.0	10.0
(試験結果)				
摩擦トルク	9.0~11.8	9.1~12.0	9.3~12.2	9.3~12.4
異常摩擦音の判定	A~B	A~B	A~B	A~B
シール体の試験前重量	45.9	45.6	45.6	45.8
シール体の試験後重量	41.0	40.4	40.3	40.1
重量減少率 (%)	10.7%	11.4%	11.6%	12.4%
ガス漏れ量	0.32	0.34	0.34	0.38

【0152】

【表3】

	実施例			
	9	10	11	12
(耐熱材の成分組成)				
膨張黒鉛	99.0	98.0	96.0	94.0
フェニルホスホン酸ジエチル	1.0	2.0	4.0	6.0
(試験結果)				
摩擦トルク	9.2~12.3	9.5~12.7	9.0~11.8	9.2~12.0
異常摩擦音の判定	A~B	A~B	A~B	A~B
シール体の試験前重量	45.7	45.6	45.6	45.8
シール体の試験後重量	40.2	40.7	40.8	40.5
重量減少率 (%)	12%	10.7%	10.5%	11.6%
ガス漏れ量	0.43	0.40	0.33	0.35

【0153】

【表4】

	実施例			
	13	14	15	16
(耐熱材の成分組成)				
膨張黒鉛	99.0	98.0	96.0	94.0
ジエチルホスフィン酸	1.0	2.0	4.0	6.0
(試験結果)				
摩擦トルク	9.1~12.2	9.2~12.3	9.0~11.8	9.2~12.0
異常摩擦音の判定	A~B	A~B	A~B	A~B
シール体の試験前重量	45.8	45.8	45.6	45.6
シール体の試験後重量	40.4	40.7	40.7	40.4
重量減少率 (%)	11.8%	11.1%	10.7%	11.4%
ガス漏れ量	0.41	0.42	0.34	0.36

【0154】

【表5】

	実施例			
	17	18	19	20
(耐熱材の成分組成)				
膨張黒鉛	99.0	98.0	96.0	94.0
フェニルホスフィン酸	1.0	2.0	4.0	6.0
(試験結果)				
摩擦トルク	9.1~12.5	9.3~12.2	9.0~11.7	9.2~12.0
異常摩擦音の判定	A~B	A~B	A~B	A~B
シール体の試験前重量	45.8	45.8	45.6	45.8
シール体の試験後重量	40.3	40.7	40.7	40.4
重量減少率 (%)	12%	11.1%	10.7%	11.8%
ガス漏れ量	0.44	0.42	0.32	0.34

【0155】

【表6】

	実施例			
	21	22	23	24
(耐熱材の成分組成)				
膨張黒鉛	99.0	98.0	96.0	94.0
リン酸エステル	1.0	2.0	4.0	6.0
(試験結果)				
摩擦トルク	9.0~12.3	9.3~12.2	9.0~11.8	9.2~12.2
異常摩擦音の判定	A~B	A~B	A~B	A~B
シール体の試験前重量	45.8	45.8	45.6	45.6
シール体の試験後重量	40.4	40.7	40.7	40.4
重量減少率 (%)	11.8%	11.1%	10.7%	11.4%
ガス漏れ量	0.44	0.40	0.34	0.36

【0156】

【表7】

	実施例				
	25	26	27	28	29
(耐熱材の成分組成)					
膨張黒鉛	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0
フェニルホスホン酸	4.0				
フェニルホスホン酸ジエチル		4.0			
ジエチルホスフィン酸			4.0		
フェニルホスフィン酸				4.0	
リン酸エステル					4.0
(外層の潤滑組成物)					
窒化ホウ素			85		
アルミナ			15		
(試験結果)					
摩擦トルク	8.0~11.6	8.0~11.8	8.2~11.6	8.2~12.0	8.2~12.0
異常摩擦音の判定	A	A	A	A	A
シール体の試験前重量	46.5	46.3	46.2	46.2	46.3
シール体の試験後重量	41.5	41.4	41.2	41.3	41.4
重量減少率 (%)	10.8%	10.6%	10.8%	10.6%	10.6%
ガス漏れ量	0.32	0.33	0.34	0.32	0.35

【0157】

【表8】

	実 施 例				
	30	31	32	33	34
(耐熱材の成分組成)					
膨張黒鉛	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0
フェニルホスホン酸	4.0				
フェニルホスホン酸ジエチル		4.0			
ジエチルホスフィン酸			4.0		
フェニルホスフィン酸				4.0	
リン酸エステル					4.0
(外層の潤滑組成物)					
窒化ホウ素			56.7		
アルミナ			10		
PTFE			33.3		
(試験結果)					
摩擦トルク	7.6~11.6	7.8~11.8	7.9~11.8	8.0~12.0	8.0~12.0
異常摩擦音の判定	A	A	A	A	A
シール体の試験前重量	46.5	46.3	46.2	46.2	46.3
シール体の試験後重量	41.5	41.4	41.2	41.3	41.4
重量減少率 (%)	10.8%	10.6%	10.8%	10.6%	10.6%
ガス漏れ量	0.32	0.33	0.34	0.32	0.35

表8において、PTFEは、ポリテトラフルオロエチレン樹脂を表す。

## 【0158】

【表9】

	比 較 例		
	1	2	3
(試験結果)			
摩擦トルク	7.8~12.0	8.0~11.5	8.1~12.2
異常摩擦音の判定	A	A	A
シール体の試験前重量	47.5	47.8	48.2
シール体の試験後重量	30.4	34.4	40.9
重量減少率 (%)	36%	28%	24%
ガス漏れ量	5.8	1.8	1.3

## 【0159】

試験結果におけるシール体の試験前重量 (g) 及び試験後重量 (g) から、実施例からなる球帶状シール体は、700℃を越える高温条件下において、該シール体を構成する膨張黒鉛の酸化消耗による重量減少率が13%以下であり、比較例との対比において、優れた耐酸化性を有していることが判る。また、有機リン化合物及び膨張黒鉛からなる耐熱シート材は、通常の膨張黒鉛シートが具有する可撓性を具備していることから、球帶状シール体の製造方法における曲げ工程においても、何等の支障を生じることなく行うことができた。

## 【0160】

## 【発明の効果】

本発明の球帶状シール体において、球帶状基体は、圧縮された金網からなる補強材と、この補強材の金網の網目を充填し、かつこの補強材と混在一体化されて圧縮された、膨張黒鉛及び有機リン化合物を含む耐熱材とを有しており、該シール体自体の耐熱性が高められているので、700℃を越える高温条件下においても、該シール体を構成する膨張黒鉛の酸化消耗による重量減少率を低く抑えることができ、シール体としての機能を十分發揮すると共に、シール体の耐久性を向上させることができる。また、膨張黒鉛及び有機リン化合物を含んでいる耐熱シート材は通常の膨張黒鉛シートが具有する可撓性を備えているので、該シール体の

製造過程に生じる耐熱シート材の曲げ加工工程においても何等の不具合を生じることがない。このことは、従来技術における膨張黒鉛シートの表面に耐熱材の被膜を形成する工程を省くことができるばかりでなく、耐熱被膜を具備した膨張黒鉛シートの曲げ加工工程に生じる当該耐熱被膜の割れ、ひいては膨張黒鉛シートの破損を生じることがなく、結果として材料歩留まりの向上に繋がる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の球帶状シール体を示す縦断面図である。

【図 2】

本発明の球帶状シール体の製造工程における補強材の形成方法の説明図である。

。

【図 3】

本発明の球帶状シール体の製造工程における耐熱シート材の斜視図である。

【図 4】

本発明の球帶状シール体の製造工程における重合体の斜視図である。

【図 5】

本発明の球帶状シール体の製造工程における筒状母材の平面図である。

【図 6】

図 5 に示す筒状母材の縦断面図である。

【図 7】

本発明の球帶状シール体の製造工程における耐熱シート材の斜視図である。

【図 8】

本発明の球帶状シール体の製造工程における外面層形成部材の形成方法の説明図である。

【図 9】

本発明の球帶状シール体の製造工程における外面層形成部材の形成方法の説明図である。

【図 10】

本発明の球帶状シール体の製造工程における予備円筒成形体の平面図である。

**【図11】**

本発明の球帶状シール体の製造工程における金型中に予備円筒成形体を挿入した状態を示す縦断面図である。

**【図12】**

本発明の球帶状シール体の製造工程における潤滑すべり層を形成した耐熱シート材の縦断面図である。

**【図13】**

本発明の球帶状シール体の製造工程における外面層形成部材の形成方法の説明図である。

**【図14】**

本発明の球帶状シール体の製造工程における外面層形成部材の形成方法の説明図である。

**【図15】**

本発明の球帶状シール体の製造工程における予備円筒成形体の平面図である。

**【図16】**

本発明の球帶状シール体を示す縦断面図である。

**【図17】**

図1に示す球帶状シール体の部分凸球面状の外面の部分拡大断面図である。

**【図18】**

本発明の球帶状シール体を組込んだ排気管球面継手の縦断面図である。

**【符号の説明】**

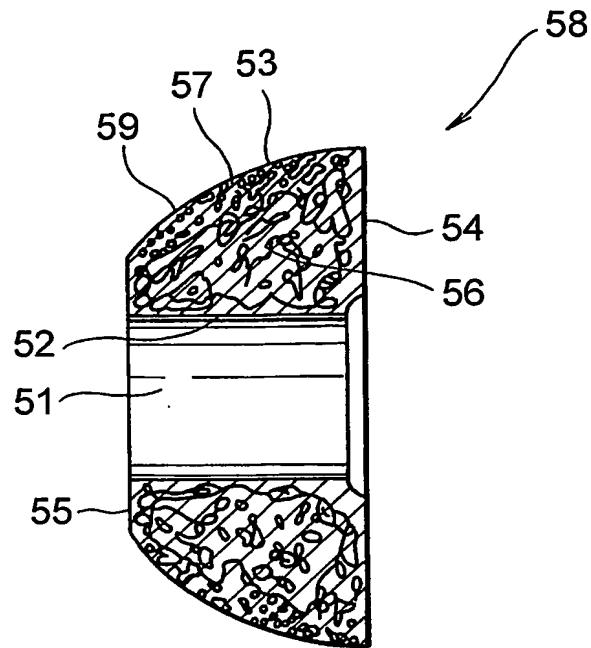
- 1 筒状金網
- 4 帯状金網
- 5 補強材
- 6 耐熱シート材
- 13 筒状母材
- 18 潤滑すべり層
- 16 外面層形成部材
- 17 予備円筒成形体

37 金型

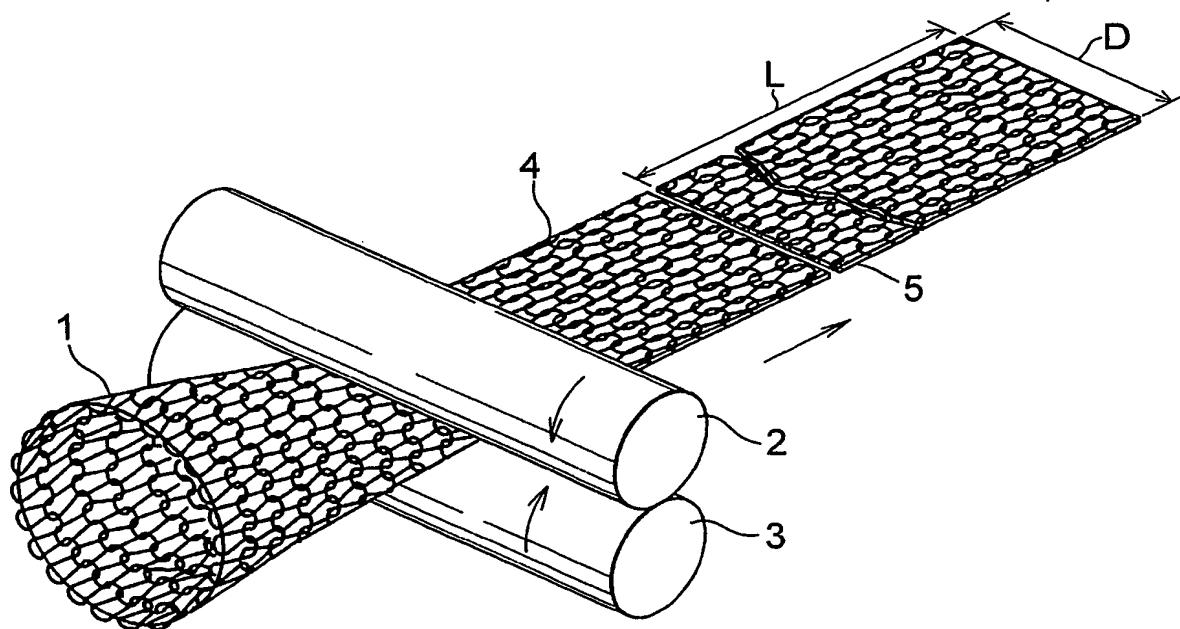
58 球帶状シール体

【書類名】 図面

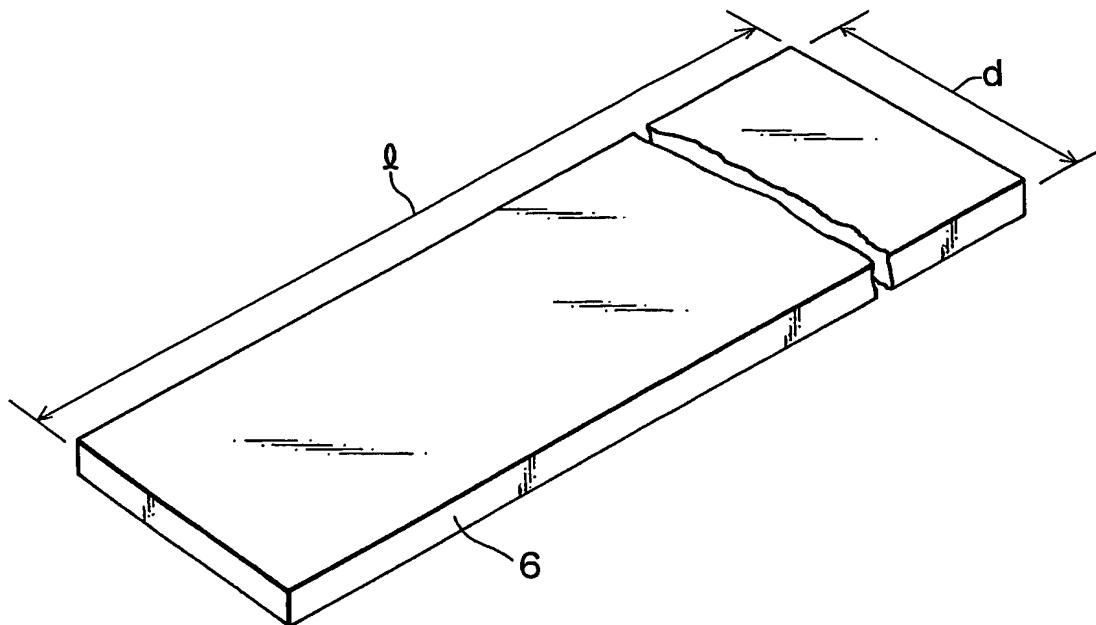
【図1】



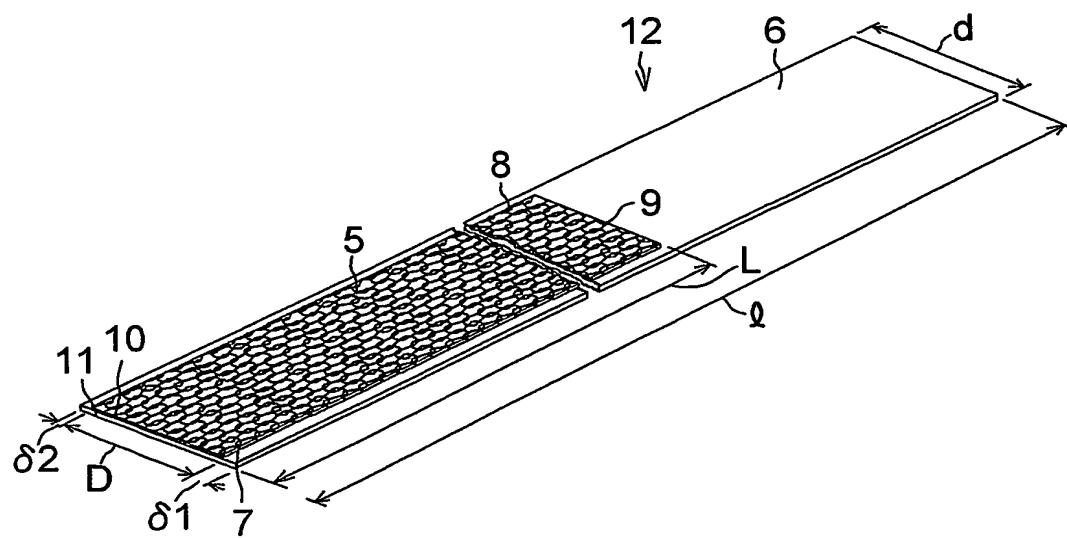
【図2】



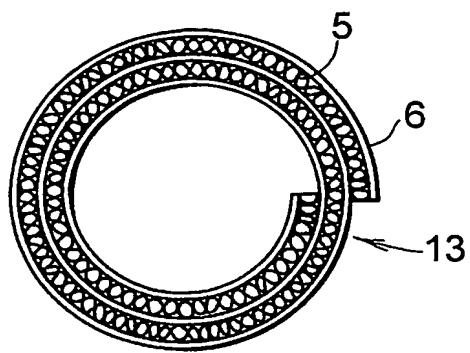
【図 3】



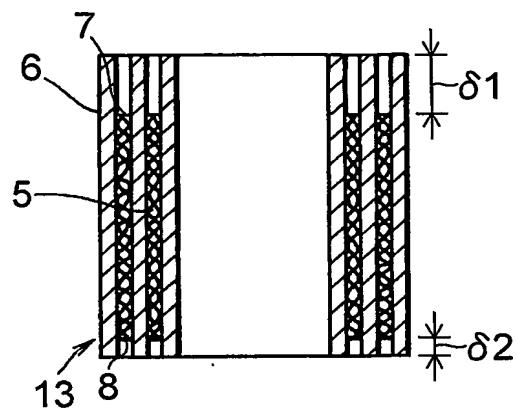
【図 4】



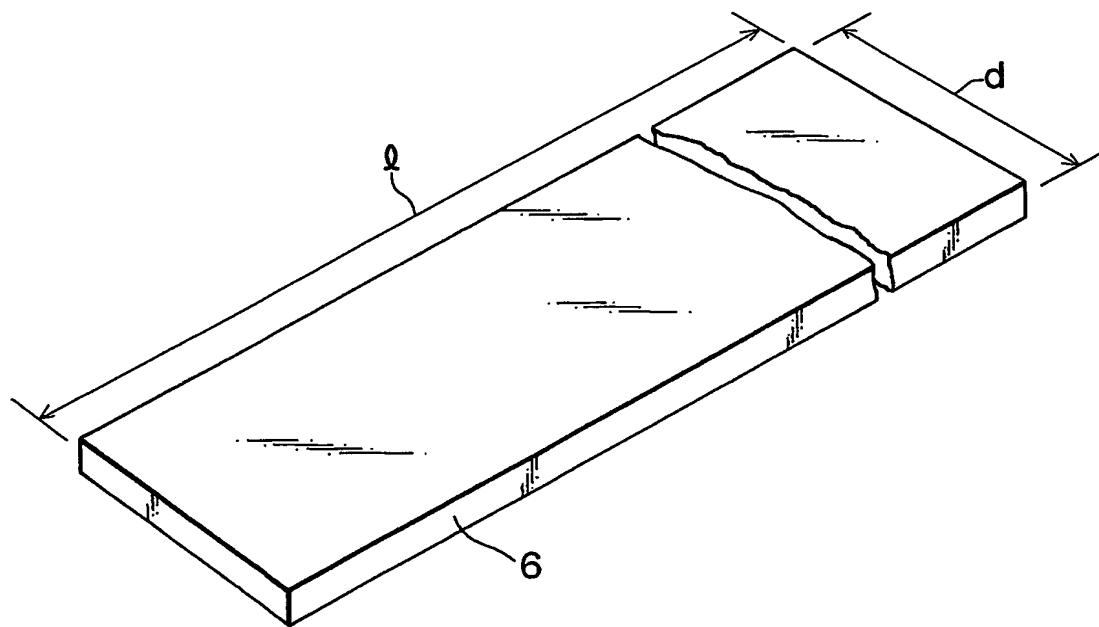
【図 5】



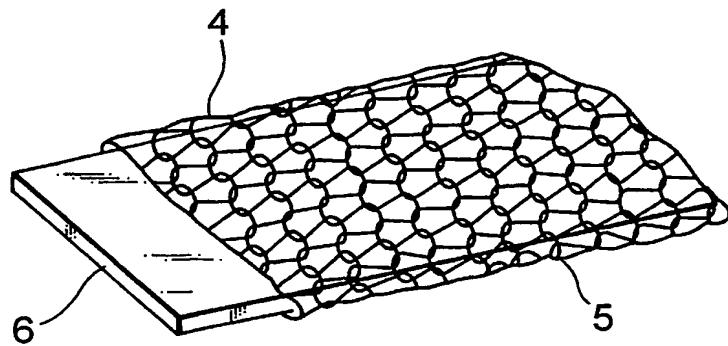
【図 6】



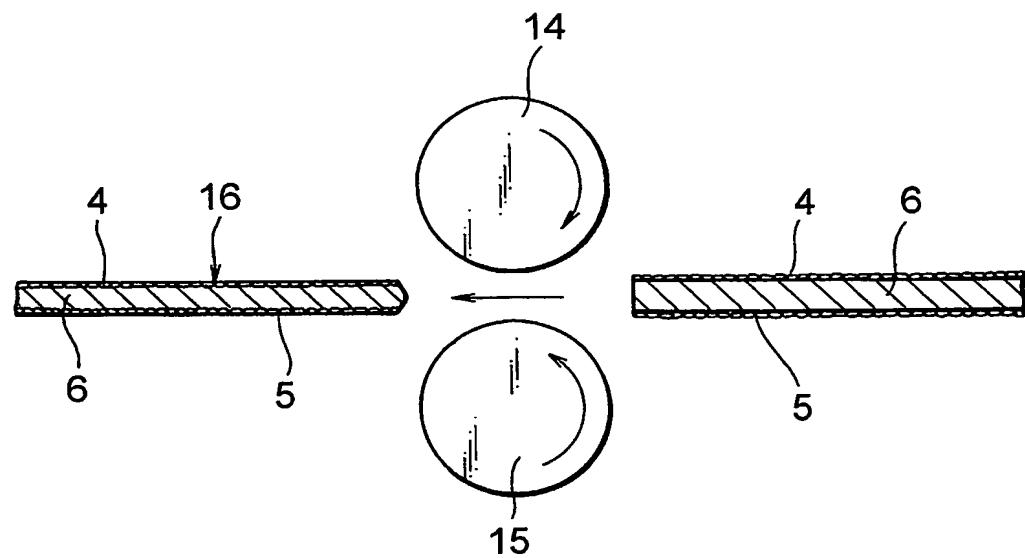
【図 7】



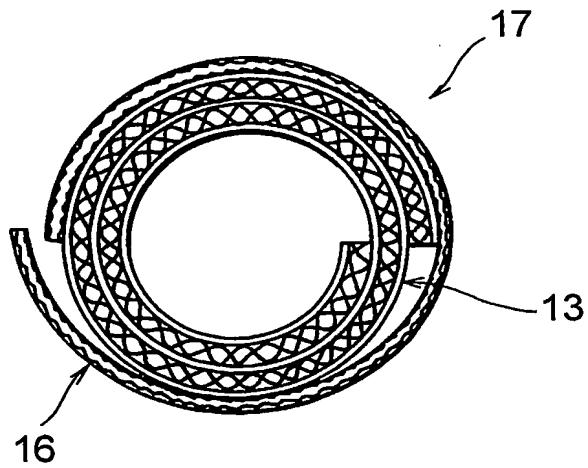
【図8】



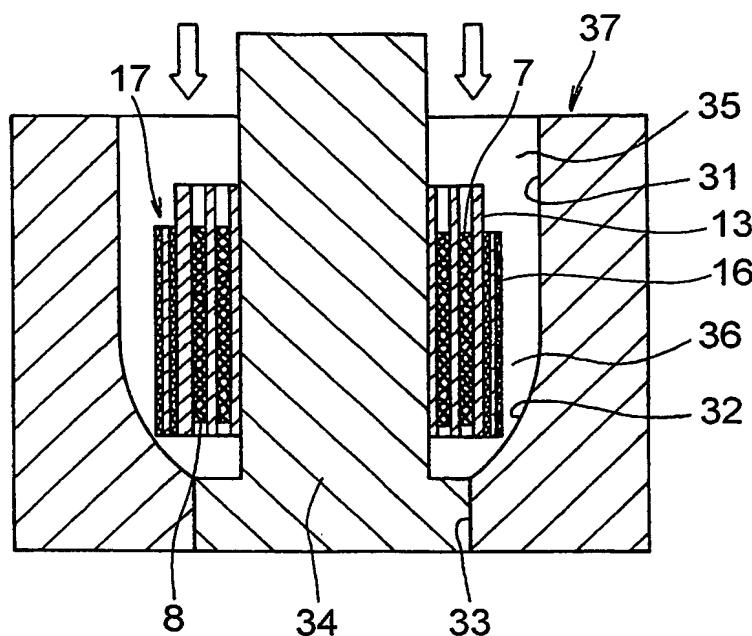
【図9】



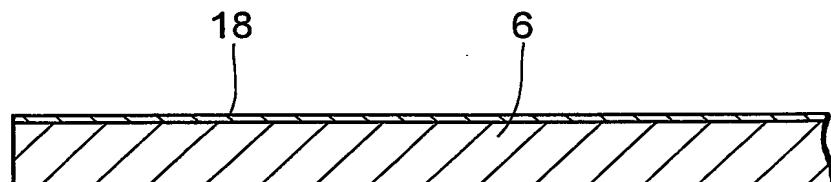
【図10】



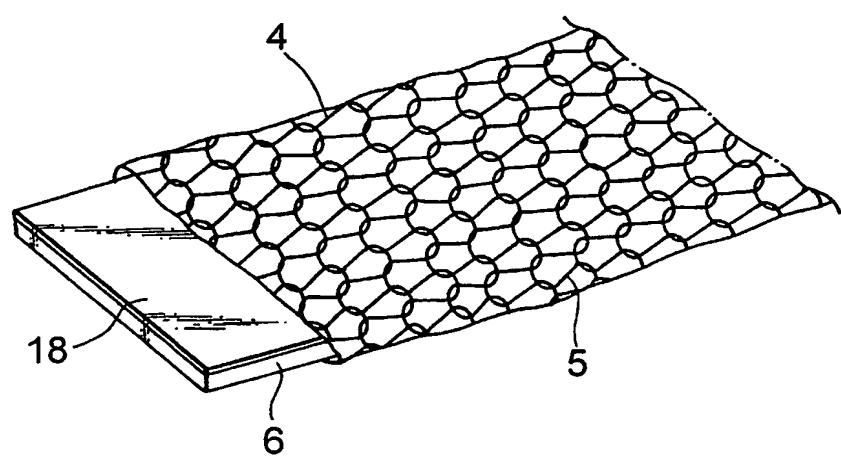
【図11】



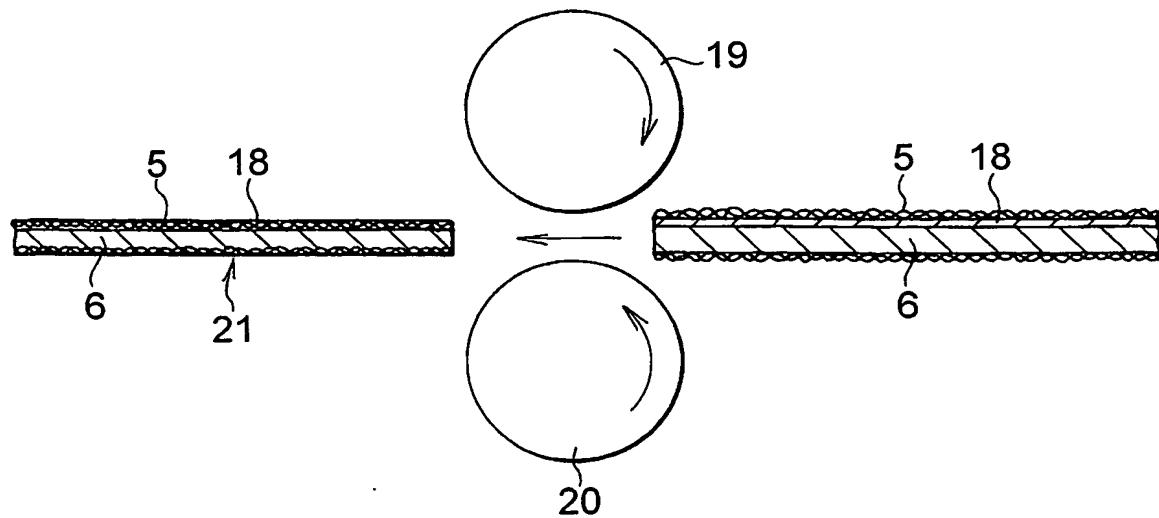
【図12】



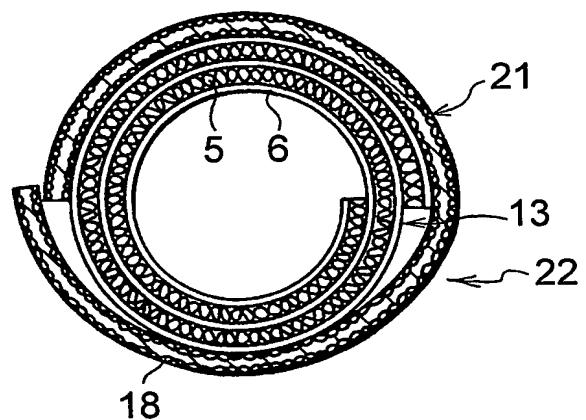
【図13】



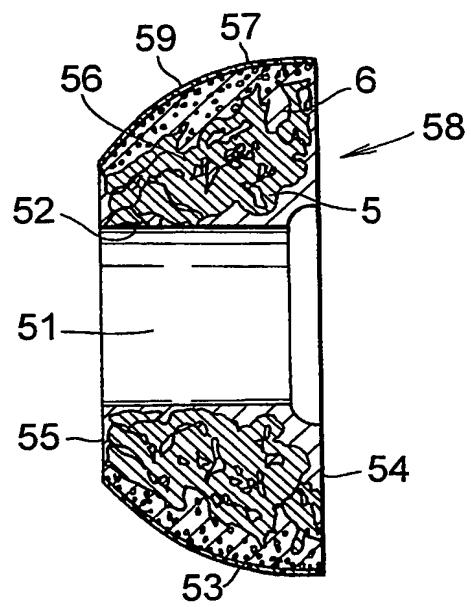
【図14】



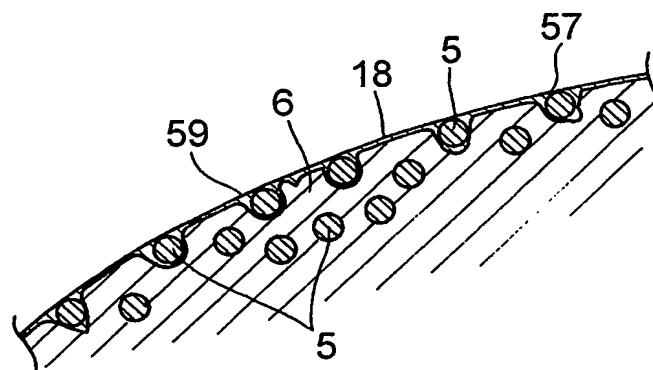
【図15】



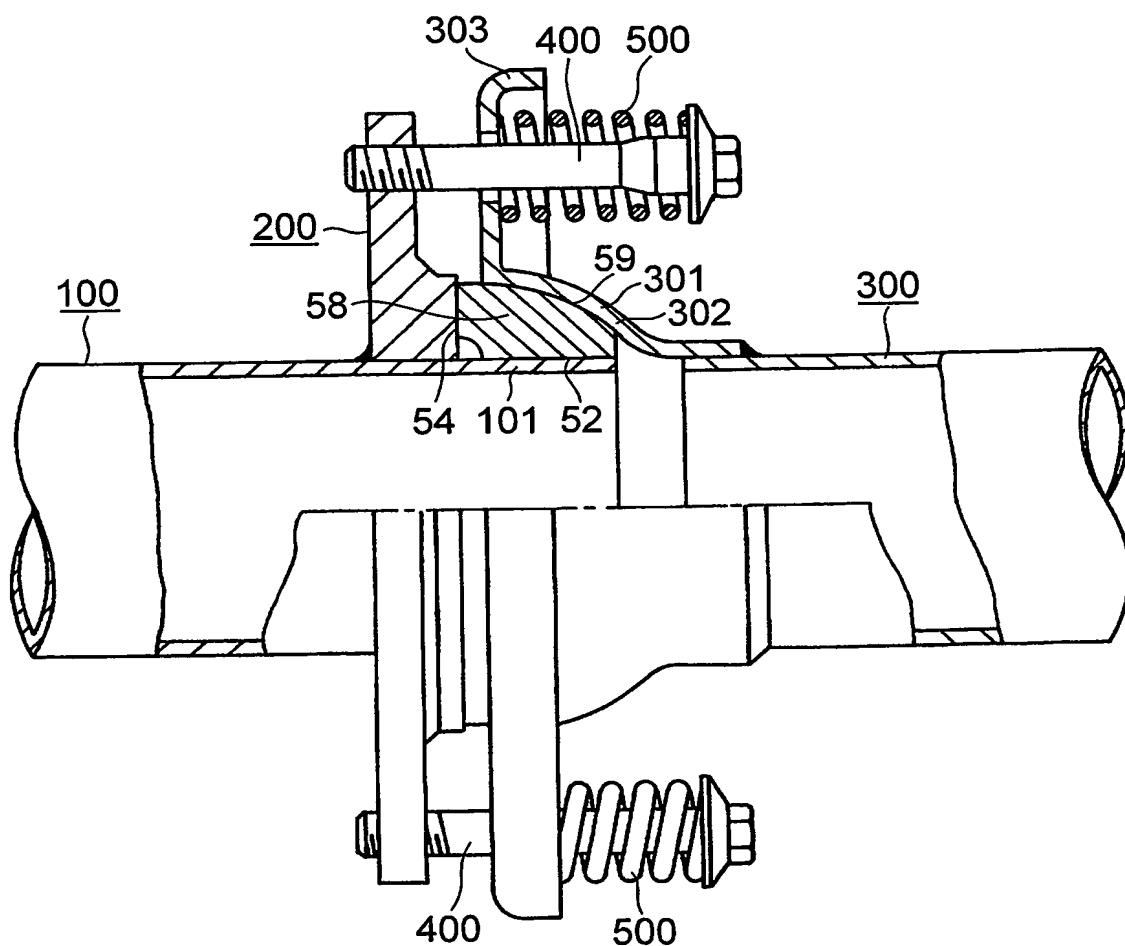
【図16】



【図17】



【図18】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 700℃を超える高温領域においても耐熱性を有し、異常摩擦音の発生がなく、シール性に優れる球帶状シール体を提供すること。

【解決手段】 球帶状シール体58は、円筒内面52と部分凸球面状面56と端面54及び55とにより規定された球帶状基体56と、球帶状基体56の部分凸球面状面53に一体的に形成された外層57とを備え、球帶状基体56は、圧縮された金網4からなる補強材5と、この補強材5の金網4の網目を充填し、かつこの補強材5と混在一体化された膨張黒鉛及び有機リン化合物を含む耐熱材とを有しており、外層56は、膨張黒鉛及び有機リン化合物を含む耐熱シート材6からなる耐熱材と、この耐熱材に混在一体化された金網4からなる補強材5とを有している。

【選択図】 図1

特願2002-295454

出願人履歴情報

識別番号 [000103644]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都港区芝大門1丁目3番2号  
氏名 オイレス工業株式会社